



**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO**

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
RAMO TECNOLOGIAS DE PROTECÇÃO AMBIENTAL



## Modelação do transporte e dispersão de um marcador corado no Rio Febros

Ana Sofia Abreu Lima

Dezembro 2009

Orientador: Doutor Luís M. Silva  
Co-Orientador: Doutor Christopher A. Sá

## **AGRADECIMENTOS**

Culmina aqui o primeiro objectivo académico após cinco anos de sucesso e batalhas.

Os meus principais agradecimentos dirigem-se aos que contribuíram, directa ou indirectamente para que a realização do meu trabalho final de curso fosse possível.

Assim,

Ao Doutor Luís Silva, meu orientador, reitero-lhe os meus principais agradecimentos pela forma como abordou todo este trabalho e me ajudou na concretização e sucesso do mesmo.

Ao Doutor Christopher Sá, meu co-orientador, em muito lhe agradeço o empenho e dedicação, principalmente nas experiências de campo.

Ao Doutor António Crispim, por me ter facultado a realização deste trabalho com todas as advertências existentes.

Ao Dr. Nuno Gomes de Oliveira, vice-presidente da Câmara Municipal de Vila Nova de Gaia e presidente do Parque Biológico de Gaia, por ter facilitado a realização deste trabalho.

Ao Eng.º. Rui Boaventura, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pela cedência do aparelho, mas acima de tudo, pelas investigações publicadas na área em que se insere este trabalho.

À Junta de Freguesia de Seixezelo por ter colaborado com informações sobre o rio que nela nasce e que é o alvo deste estudo.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram no meu percurso académico e neste momento final.

Ao Filipe Rodrigues, um sentido obrigado pela paciência e ajuda ao longo deste percurso.

À Raquel Rocha, um muito obrigado pelo apoio e pela boa disposição transmitida.

Aos meus amigos, um simples obrigado por existirem.

A todos os que foram meus professores no Instituto Superior de Engenharia do Porto um obrigado por contribuírem para a minha realização académica.

## RESUMO

O rio Febros é um pequeno curso de água, situado no concelho de Vila Nova de Gaia, com cerca de 15 km de extensão, cuja bacia hidrográfica ocupa uma área de aproximadamente 35,4 km<sup>2</sup>. Nasce em Seixezelo e desagua na margem esquerda do Rio Douro no Cais do Esteiro, em Avintes.

Em Maio de 2008, um acidente de viação teve como consequência o derrame de cerca de quatro toneladas de ácido clorídrico que rapidamente convergiu às águas do rio. Apenas um dia depois, o pH desceu para três e muitos foram os peixes que morreram. A solução adoptada para evitar o desaire foi introduzir milhares de litros de água de modo a diluir o ácido presente, ao longo de todo o curso de água. Tal facto não evitou a destruição de parte de um ecossistema, que ainda nos dias de hoje se encontra em recuperação.

De forma a avaliar-se o impacto destas possíveis perturbações sejam estas de origem antropogénica ou natural é necessário possuir conhecimentos dos processos químicos tais como a advecção, a mistura devida à dispersão e a transferência de massa ar/água. Estes processos irão determinar o movimento e destino das substâncias que poderão ser descarregadas no rio. Para tal, recorrer-se-á ao estudo hidrogeométrico do curso de água assim como ao estudo do comportamento de um *marcador*, simulando uma possível descarga. A rodamina WT será o marcador a ser utilizado devido à panóplia de características ambientalmente favoráveis. Os estudos de campo com este corante, realizados em sequência de descarga previamente estudada, fornecem uma das melhores fontes de informação para verificação e validação de modelos hidráulicos utilizados em estudos de qualidade de águas e protecção ambiental.

Escolheram-se dois pontos de descarga no Febros, um em Casal Drijo e outro no Parque Biológico de Gaia, possuindo cada um deles, a jusante, duas estações de monitorização.

Pelo modelo ADE os valores obtidos para o coeficiente de dispersão longitudinal para as estações Pontão d' Alheira, Pinheiral, Menesas e Giestas foram, respectivamente, 0,3622; 0,5468; 1,6832 e 1,7504 m<sup>2</sup>/s. Para a mesma sequência de estações, os valores da velocidade de escoamento obtidos neste trabalho experimental foram de 0,0633; 0,0684; 0,1548 e 0,1645 m/s.



Quanto ao modelo TS, os valores obtidos para o coeficiente de dispersão longitudinal para as estações Pontão d' Alheira, Pinheiral, Menesas e Giestas foram, respectivamente, 0,2339; 0,1618; 0,5057 e 1,1320 m<sup>2</sup>/s. Para a mesma sequência de estações, os valores da velocidade de escoamento obtidos neste trabalho experimental foram de 0,0652; 0,0775; 0,1891 e 0,1676 m/s.

Os resultados foram ajustados por um método directo, o método dos momentos, e por dois métodos indirectos, os modelos ADE e TS. O melhor ajuste corresponde ao modelo TS onde os valores do coeficiente de dispersão longitudinal e da velocidade de escoamento são aqueles que melhor se aproximam da realidade.

Quanto ao método dos momentos, o valor estimado para a velocidade é de 0,162 m/s e para o coeficiente de dispersão longitudinal de 9,769 m<sup>2</sup>/s.

Não obstante, a compreensão da hidrodinâmica do rio e das suas características, bem como a adequação de modelos matemáticos no tratamento de resultados formam uma estratégia de protecção ambiental inerente a futuros impactos que possam suceder.

## ABSTRACT

The Febros river is a small water stream, located at Vila Nova de Gaia, with approximately 15 km length and a basin area of 35,4 km<sup>2</sup>. It borns in Seixezelo and flows into the left bank of Douro river in Esteiro harbour, Avintes. In May 2008 a car accident with a tanker truck resulted in a 4 ton hydrochloric acid leakage which spread quickly into the Febros river. One day later, the water pH dropped off to the value of 3 and a lot of dead fish were observed. Thousands of liters of water were poured through the river with a purpose to mitigate this occurrence. Nevertheless there were severe consequences to the ecosystem which is still recovering nowadays.

In order to evaluate possible impacts of these events whatever the nature of the sources, anthropogenic or natural, knowledge about transport phenomena such as advection and dispersion is essential. These processes rule transport and fate of a contaminant release into the river in combination with chemical and biological decay and reaeration. Thus the aim of this work is to study stream hydrogeometry as well as behavior of a dye tracer impulse spill, monitoring the concentration in two points downstream for several reaches. For this purpose rhodamine WT was chosen as a dye tracer because it is non toxic, soluble, conservative, detectable at low concentration and fluorescent in a part of a spectrum not common with the materials generally found in the water.

Two different approaches are presented to model the hydrodynamics of the river. One, based on zero, first and second order moments of two peaks, estimates the time of travel and longitudinal dispersion coefficient. The second one, usually called advection-diffusion model, fits experimental data to analytical solution of the material balance and velocity and longitudinal dispersion coefficient are obtained minimizing sum of squares of residuals.

Tracer dye studies can be of immense assistance in assessing and formulating solutions to environmental problems. Data from such studies enable public safety authorities to predict rate of movement, duration and magnitude of pollutant concentration which can result from an accidental spill or a controlled release of a holding pond or other containment. In conclusion, the understanding of river hydraulics and its characteristics as well as the adequacy of the fitting models to justify the data establishes a strategy for environmental protection agencies to mitigate and control future contaminant releases in surface water.

Two points to discharge rhodamine WT were chosen, one of them in Casal Drijo and another one in Parque Biológico de Gaia. Both of them have two downstream control stations.

By the ADE model, the values obtained for the longitudinal dispersion coefficient are, for Pontão d' Alheira, Pinheiral, Menesas and Giestas, 0,3622; 0,5468; 1,6832 e 1,7504  $\text{m}^2/\text{s}$ . For the same "line" stations, the values for velocity are 0,0633; 0,0684; 0,1548 e 0,1645  $\text{m/s}$ .

In Pontão d' Alheira, Pinheiral, Menesas and Giestas, by TS model, the values obtained for the longitudinal dispersion coefficient are 0,2339; 0,1618; 0,5057 e 1,1320  $\text{m}^2/\text{s}$ . For the same stations, the values of velocity obtained in this experiment, are 0,0652; 0,0775; 0,1891 e 0,1676  $\text{m/s}$ .

The results were adjusted by one direct method, the Moment Method, and by two indirect methods, the ADE model and TS model. The best of the adjustment is relative to TS method that shows a sensitive approach of the values of longitudinal dispersion coefficient and velocity to the reality of the river.

CAPITULO 1: NOTAS INTRODUTÓRIAS.....	1
1.1 - Principais aspectos do Rio Febros .....	2
1.2 - Contextualização histórica do Febros.....	5
1.2.1 - Aparecimento dos Moinhos .....	5
1.2.2 - A Ribeira de Bibilhe.....	6
1.2.3 - Identificação do Febros como o Rio dos Castores.....	6
1.2.4 - Valboeiros e a Broa de Avintes .....	6
1.3 - O acidente que vitimou o Febros.....	7
1.4 - Caracterização da bacia hidrográfica do Febros .....	8
1.4.1 - Determinação da Área de Secção.....	9
1.4.2 - Determinação da Velocidade Superficial .....	10
1.4.3 - Determinação do Caudal de escoamento.....	12
1.4.4 - Determinação do declive do rio .....	13
1.5 - Marcadores Fluorescentes – “tracers” .....	15
1.5.1 - Corantes fluorescentes e as suas propriedades.....	16
1.5.2 - Efeitos toxicológicos da Rodamina WT .....	18
1.6 - Métodos de Injecção de Corantes em rios .....	19
CAPITULO 2: FLUORESCÊNCIA .....	21
2.1 - Descrição Geral de Fluorescência.....	22
2.2 - Factores que afectam a fluorescência.....	24
2.3 - Fluorímetros .....	25
2.3.1 - A importância da sensibilidade de um fluorímetro .....	26
2.3.2 - Características da fonte de energia e filtros de passagem .....	26
2.3.3 - Características do suporte de amostras .....	27
2.3.4 – Fotomultiplicador .....	27
2.3.5 - Medidor da Concentração – Controlo .....	28

CAPITULO 3: MODELAÇÃO MATEMÁTICA.....	29
3.1 - Modelação matemática do rio Febros.....	30
3.1.1 - Modelo ADE: Advection – Dispersion Equation .....	30
3.1.2 – Método dos Momentos .....	36
CAPITULO 4: DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS .....	42
4.1 - Escolha das estações de injeção e recolha .....	43
4.2 - Determinação do comprimento do Febros.....	45
4.3 - Determinação da distância entre pontos de injeção e amostragem .....	46
CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
CAPITULO 6: CONCLUSÕES.....	68
Sugestões para trabalhos futuros.....	71
Fontes bibliográficas .....	72
APÊNDICE.....	- 1 -
A. Determinação da percentagem de decomposição da Rodamina WT .....	- 2 -
B. Determinação do caudal de escoamento e da área média de secção transversal ao mesmo. ....	- 3 -
C. Concentração de Rodamina WT nas várias estações de monitorização.....	- 5 -
D. Evolução da concentração ao longo do tempo .....	- 9 -
E. Aplicação do Método dos Momentos.....	- 11 -
F. Determinação dos parâmetros pelo modelo ADE .....	- 18 -
G. Determinação dos parâmetros pelo modelo TS.....	- 24 -

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Vista da Nascente e da Foz do Rio Febros através do Google Earth sendo a imagem captada a 29 de Maio de 2009, não sofrendo alteração desde 2007, a uma altitude de visualização de 24,17 km. ....	2
Figura 2 – Nascente do rio Febros (à esquerda), no Parque das Corgas, e a sua foz (à direita) no Cais do Esteiro. ....	3
Figura 3 – Curso do Febros, captado a 25 de Maio de 2009, onde se pode observar baixa profundidade do leito, rodeado de uma flora diversificada mas característica destes pequenos rios.....	4
Figura 4 - "A Barca de Avintes", Óleo s/tela de António Silva Porto (séc. XX Colecção Museu Nacional Soares dos Reis). ....	7
Figura 5 – Esquema representativo da secção do rio Febros para determinação da área.....	9
Figura 6 – Esquema representativo do método flutuador para a determinação da velocidade superficial.....	11
Figura 7 - Determinação da velocidade através do molinete e leitura da posição correspondente. ....	12
Figura 8 – Imagem recolhida através do Google Earth, a 17 de Julho de 2009, não sendo alterada desde 2007, a uma altitude de visualização de 22,85 km. ....	13
Figura 9 – Visualização da variação das altitudes ao longo dos pontos. ....	14
Figura 10 – Estrutura da Rodamina WT. ....	16
Figura 11 – Fascinante fotografia de um ensaio com rodamina WT no Glaciar Ártico no decorrer de um projecto entre a Universidade de Glasgow, Escócia e Universidade de Alberta no Canadá. (Fonte: Robert Bingham - Bristol Glaciology Centre, School of Geographical Sciences, University of Bristol - <a href="http://www.ggy.bris.ac.uk/.../glasgowphd.html">www.ggy.bris.ac.uk/.../glasgowphd.html</a> ). ....	17
Figura 12 – Esquema ilustrativo de uma injeção instantânea e correspondente modo de dispersão e forma de curvas da concentração em função do tempo. ....	19
Figura 13 – Esquema ilustrativo de uma injeção em linha ao longo da secção transversal do rio. ....	20
Figura 14 - Espectros de excitação e emissão da Rodamina WT que absorve luz a 558 nm e emite a 582 nm.....	23

Figura 15 – Espectro de emissão a 581,99 nm de uma solução de 241µg/L de rodamina WT obtida pelo software AvaSoft 6.2 full – Avantes 2004. ....	23
Figura 16 – Estrutura básica da maior parte dos fluorímetros existentes, incluindo o utilizado nos demais experimentos.....	25
Figura 17 – Fluorímetro da Turner Designs modelo 10, portátil, utilizado nas medições de campo. ....	26
Figura 18 – Volume de controlo de largura $\Delta x$ .....	31
Figura 19 – Distribuição da concentração gaussiana $C(x,t)$ em função da distância em três períodos de tempo diferentes.....	33
Figura 20 – Perfis de concentração de um marcador ao longo do escoamento do curso de água após a injeção instantânea.(USGS: Measurement of time of travel in streams by dye tracing by F.A. Kilpatrick and J.F.Wilson, Jr.). ....	35
Figura 21 – Esquema ilustrativo da existência de zonas estagnadas, de velocidade nula, num troço de rio. No instante de tempo $t_3$ existe já um grande atraso das moléculas de Rodamina WT relativamente à frente da nuvem. ....	38
Figura 22 – Representação esquemática do local de injeção e respectivas estações de monitorização.....	44
Figura 23 – Excerto de mapa do OziExplorer no qual é possível observar a distância total percorrida pelo curso de água. ....	45
Figura 24 – Excerto de mapa do OziExplorer, opção em <i>night vision</i> , onde é perceptível o troço correspondente entre a injeção em Casal Drijo e a Estação 1 no Pontão d'Alheira.....	46
Figura 25 – Visualização de um ponto de análise de amostras do Rio Febros, na ponte da Rua d'Alheira, Vila Nova de Gaia, através do Google Earth, a uma altitude de 109 m, não sendo a imagem alterada desde 26 de Junho de 2007. ....	47
Figura 26 – Visualização de um ponto de análise de amostras do Rio Febros, na ponte de Menesas, Vila Nova de Gaia, através do Google Earth, a uma altitude de 75 m, não sendo a imagem alterada desde 26 de Junho de 2007.....	47
Figura 27 – Leitura de uma amostra de água, onde é possível observar que na escala x100 e x10 é possível ler cerca de 0,46 ppb. ....	49

Figura 28 – Curva da concentração em função do tempo, representada graficamente, onde se salientam dois pontos de exemplo, com concentrações de 12,7 e 6, ao fim de 441 e 501 minutos respectivamente após a injeção. Medições efectuadas a 23 de Outubro de 2009 no local dos pinheiros em Pedroso, Vila Nova de Gaia. ....	50
Figura 29 – Gráfico representativo da concentração em função do tempo na ponte da Rua das Giestas em Avintes, Vila Nova de Gaia. ....	51
Figura 30 – Aplicação da ferramenta Solver do Excel para ajustar o modelo ADE aos parâmetros. ....	53
Figura 31 – Escolha das propriedades nas opções do Solver .....	53
Figura 32 – Aplicação da ferramenta Solver do Excel para ajustar o modelo TS aos parâmetros. ....	54
Figura 33 – Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo ADE no Pontão d' Alheira. ....	56
Figura 34 – Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo TS no Pontão d' Alheira .....	56
Figura 35 – Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo ADE no Pinheiral. ....	58
Figura 36 – Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo TS no Pinheiral. ....	58
Figura 39 - Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo ADE na Giesta. ....	62
Figura 40 - Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo TS na Giesta. ....	63
Figura 41 – Representação gráfica das curvas de concentração para as duas estações e respectivos ajustes pelo modelo ADE, após a injeção no Casal Drijo. ....	65
Figura 42 – Representação gráfica das curvas de concentração para as duas estações e respectivos ajustes pelo modelo TS após a injeção no Casal Drijo. ....	65
Figura 44 – Representação gráfica das curvas de concentração para as duas estações e respectivos ajustes pelo modelo TS após a injeção no Parque Biológico de Gaia. ....	66
Figura 45 – Curva da concentração de rodamina WT ao longo do tempo no Pontão d' Alheira. ....	67



Figura A – Evolução da concentração de Rodamina WT ao longo do tempo no Pontão d' Alheira.....-9-

Figura B – Evolução da concentração de Rodamina WT ao longo do tempo no Pinheiral..... . -9-

Figura C – Evolução da concentração de Rodamina WT ao longo do tempo em Menesas.....-10-

Figura D – Evolução da concentração de Rodamina WT ao longo do tempo nas Giestas.....-10-

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Denominação dos diferentes pontos de recolha de informações e sua localização.	14
Tabela 2 – Comparação dos diferentes parâmetros pelos modelos ADE e TS e respectivos valores do somatório dos quadrados dos resíduos, SQR, na estação 1.	57
Tabela 3 – Comparação dos diferentes parâmetros pelos modelos ADE e TS e respectivos valores do somatório dos quadrados dos resíduos, SQR, na estação 2.	58
Tabela 4 – Quadro comparativo de valores pelos dois modelos, ADE e TS, nas duas estações de monitorização 1 e 2.	59
Tabela 5 - Comparação dos diferentes parâmetros pelos modelos ADE e TS e respectivos valores do somatório dos quadrados dos resíduos, SQR, na estação 1.	61
Tabela 6 - Comparação dos diferentes parâmetros pelos modelos ADE e TS e respectivos valores do somatório dos quadrados dos resíduos, SQR, na estação 2.	63
Tabela 7 – Quadro comparativo de valores pelos dois modelos, ADE e TS, nas duas estações de monitorização 1 e 2.	64
Tabela C <sub>1</sub> – Valor obtido da área de secção transversal ao escoamento.	-3
Tabela C <sub>2</sub> – Valor obtido do caudal de escoamento.	-3-
Tabela C <sub>3</sub> – Indicação das características do local de descarga num troço do rio.	-3-
Tabela C <sub>4</sub> - Valor obtido da área de secção transversal ao escoamento.	-4-
Tabela C <sub>5</sub> - Valor obtido do caudal de escoamento.	-4-
Tabela C <sub>6</sub> – Indicação das características do local de descarga num troço do rio.	-4-
Tabela D <sub>1</sub> – Concentrações de Rodamina WT no Febros ao longo do tempo.	-5-
Tabela D <sub>2</sub> – Concentrações de Rodamina WT no Febros ao longo do tempo.	-6-
Tabela D <sub>3</sub> – Concentrações de Rodamina WT no Febros ao longo do tempo.	-7-
Tabela D <sub>4</sub> – Concentrações de Rodamina WT no Febros ao longo do tempo.	-8-
Tabela E <sub>1</sub> – Determinação do tempo médio e da variância no Pinheiral.	-11-
Tabela E <sub>2</sub> - Determinação do tempo médio e da variância no Pontão d' Alheira.	-13-

Tabela E <sub>3</sub> – Determinação do tempo médio e da variância nas Giestas.....	-15-
Tabela E <sub>4</sub> – Determinação do tempo médio e da variância nas Menesas.....	-17-
Tabela F <sub>1</sub> – Determinação dos desvios entre a concentração experimental e a obtida pelo modelo ADE no Pontão d’Alheira.....	-19-
Tabela F <sub>2</sub> – Determinação dos desvios entre a concentração experimental e a obtida pelo modelo ADE no Pinheiral.....	-21-
Tabela F <sub>3</sub> – Determinação dos desvios entre a concentração experimental e a obtida pelo modelo ADE em Menesas.....	-22-
Tabela F <sub>4</sub> – Determinação dos desvios entre a concentração experimental e a obtida pelo modelo ADE nas Giestas.....	-23-
Tabela G <sub>1</sub> – Avaliação da parcela A da equação do modelo TS na estação 1 após o Parque Biológico de Gaia em Menesas.....	-25-
Tabela G <sub>2</sub> – Avaliação da parcela A da equação do modelo TS na estação 1 após o Parque Biológico de Gaia em Menesas.....	-26-
Tabela G <sub>3</sub> – Valores da concentração obtida pelo modelo TS assim como os desvios.....	-27-

---

## **CAPÍTULO 1: NOTAS INTRODUTÓRIAS**

## **1.1 - Principais aspectos do Rio Febros**

O rio Febros é um pequeno curso de água, situado no concelho de Vila Nova de Gaia, com cerca de 14 km de extensão, cuja bacia hidrográfica ocupa uma área de aproximadamente 35,4 km<sup>2</sup>.

Nasce em Seixezelo, no Parque das Corgas, e desagua na margem esquerda do Rio Douro no Cais do Esteiro, como se pode observar na figura 1 e 2.



Figura 1 – Vista da Nascente e da Foz do Rio Febros através do Google Earth sendo a imagem captada a 29 de Maio de 2009, não sofrendo alteração desde 2007, a uma altitude de visualização de 24,17 km.

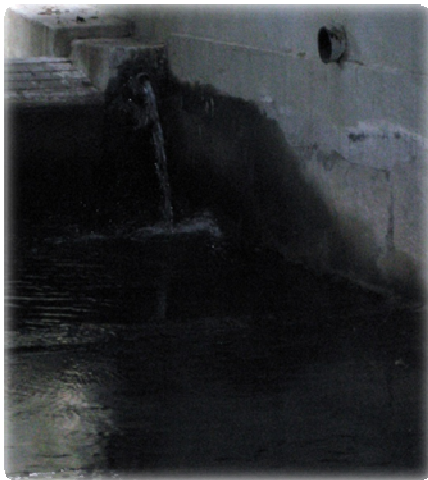


Figura 2 – Nascente do rio Febros (à esquerda), no Parque das Corgas, e a sua foz (à direita) no Cais do Esteiro.

Num contexto histórico e cultural, o brasão representativo da junta de freguesia de Seixezelo, como se mostra na figura lateral, apresenta uma banda esmaltada a azul, representação do rio Febros dito dos Castores, afluente do Douro, nascido na freguesia na fonte das Correias, junto ao Monte do Cabeço, reflexo celestial e sinónimo de justiça, doçura, lealdade e dignidade das gentes desta terra.



Ao longo do seu percurso, o rio Febros atravessa as freguesias de Seixezelo, Olival, Pedroso, Vilar de Andorinho e Avintes, passando pelo Parque Biológico de Gaia.

O trecho superior deste rio percorre um percurso acidentado, encontrando-se entre as cotas 200 e 250 metros, enquanto que o trecho médio e final está numa zona de vale mais alargada entre as cotas 0 a 50 metros. A bacia hidrográfica do rio Febros constitui uma zona predominantemente agrícola apresentando ainda um espaço equivalente a cerca de 24% da área total ocupada por núcleos habitacionais.

O tipo de substrato do rio é uniforme sendo constituído principalmente por cascalho, calhaus rolados e blocos, normalmente cobertos por lama e limos, sendo de notar a presença abundante de macrófitas. Nas suas margens, a vegetação é essencialmente composta por salgueiros, vimeiros, amieiros e choupos.

A profundidade do curso é reduzida, oscilando entre os 20 e os 70 centímetros, de acordo com a pluviosidade.



Figura 3 – Curso do Febros, captado a 25 de Maio de 2009, onde se pode observar baixa profundidade do leito, rodeado de uma flora diversificada mas característica destes pequenos rios.

A componente industrial tem vindo a alargar-se com o evoluir dos tempos mas a sua estrutura ao nível da gestão de resíduos e tratamento de águas residuais é muito reduzida, facto deveras incongruente dadas as preocupações ambientais e preserva do meio hídrico da região.

Assim, dado este crescimento industrial e populacional, o Febros está submetido a crescentes pressões que afectam a qualidade das suas águas. As principais fontes de poluição são as ligações indiscriminadas de todas as tubagens ao sistema de águas pluviais, conduzindo águas residuais directamente ao leito do rio bem como as descargas de efluentes industriais das várias indústrias situadas na área abrangida pelo rio.



## 1.2- Contextualização histórica do Febros

Embora a extensão do rio Febros seja muito pequena quando comparada com outros cursos de água tal não invalida a extrema importância que teve na história portuense.

Outrora, as margens do Febros, ao proporcionarem alguns lameiros e terrenos alagadiços tornavam as terras úberes para a agricultura, às quais a orografia ajudava na extensão como indica o topónimo *Chãs* ou *Chãos*. Surgiam de igual modo as *devesas* que para o gado proporcionavam pasto e cama.

Já no século X se faz referência a árvores de fruto, ao cultivo de cereais e à criação de porcos. No início do século XII aparecem as referências às vinhas e à utilização de cubas, sendo que no final deste século se produzia principalmente trigo, aveia e milho. Tal facto, apenas era possível devido às águas do Febros que alimentavam os terrenos envolventes, ajudando à fixação da população, à criação de quintas e ao seu sustento.

### 1.2.1 - Aparecimento dos Moinhos

Com base nestes princípios e devido à evolução natural do tempo surgem nas margens do rio moinhos que se divulgaram ao longo de praticamente toda a extensão do rio. Deverá ter sido no século XIV que o Febros viu o maior número de moinhos e rodas a trabalhar, fenómeno este comum a outras zonas da Europa medieval. Alguns moinhos eram mesmo de propriedade régia constando de heranças o que denota a extrema importância dos mesmos na construção da riqueza humana.



Já em 1758 o abade João Jácome de Avintes escreve que o rio Febros fazia *moer da parte desta cincoenta rodas e muhínhos...* justificando que *as referidas Azenhas e Muhínhos de que se utiliza a Cidade do Porto por hírem todos os dias os moleiros com barcos carregados de moagens para o ordinário sustento dos seus moradores.*

Mais tarde, em 1948 ainda moíam no Febros, na freguesia de Avintes, 18 moinhos ou azenhas, entre eles o de Belmiro F. Martins, nas Chãs, que ficou por isso mesmo conhecido como o moinho do Belmiro.



Por sua vez, na freguesia de Vilar de Andorinho ainda giravam 13. Contudo, a segunda guerra mundial e as consequentes dificuldades vieram dar o último alento a estes moinhos que apenas passaram a produzir para uso próprio sendo que nos anos setenta foram sendo abandonados até cessarem a sua actividade.

### **1.2.2 - A Ribeira de Bibilhe**

A ribeira de Bibilhe é uma linha de água que nascendo no Monte Grande, atravessa a Quinta de Soeime e o Parque Biológico de Gaia e desagua no Febros em frente ao lugar de Menesas.

No século XVI aparece como *Vivilhe* e no século XVII como *Bibilhe* dada à evolução da cultura escrita portuguesa.

Crê-se que se trata do mesmo nome que *Febrosinho*, ou seja, “pequeno Febros”, isto é, pequeno rio dos Castores: *Bibilhe* deriva de beber e biber o mesmo que *feber* e *fiber* significa castor, através dos falares pré-romanos como o comprovam a *piscaria de Bibella*, *feveros* em Tuy junto a *Bembibre*..

### **1.2.3 - Identificação do Febros como o Rio dos Castores**

A identificação do Rio Febros como Rio dos Castores encontra-se na comunicação de Domingos A. Moreira às 1<sup>as</sup> Jornadas de Antropologia Cultural de Vila Nova de Gaia, organizadas em 1987, intitulada “Sobre o Hidrónimo Febros”. Aí, na sequência do que já em 1968 Joseph M. Piel tinha proposto, o autor prova que a voz Febros vem do latino *fiber* o mesmo que castor. O castor (*Castor fiber*) existia outrora em toda a Europa até que foi dizimado por causa das suas peles.

### **1.2.4 - Valboeiros e a Broa de Avintes**

O outrora as margens da foz do Febros acolhiam as inúmeras padeiras de Avintes que esperavam ansiosamente pelos barcos denominados Valboeiros para serem transportadas ao longo do rio Douro até à zona Ribeirinha do Porto, como é possível constatar na figura 5. Aqui, vendiam a tão famosa broa de Avintes que aprazia toda a população. O Febros era então a fonte de energia para fazer mover os moinhos e a fonte de rendimento para as demais famílias que dele dependiam para fabricar as deliciosas receitas que continuam nos dias de hoje a ser tradição nortenha.



Figura 4 - "A Barca de Avintes", Óleo s/tela de António Silva Porto (séc. XX Colecção Museu Nacional Soares dos Reis).

### 1.3 - O acidente que vitimou o Febros

*Na manhã de segunda-feira, do dia 25 de Agosto de 2008, o despiste de um camião cisterna na A29 provocou o derrame de quatro toneladas de ácido clorídrico, que destruiu parte significativa da vida no Rio Febros. Em conferência de imprensa, Marco António Costa lamentou que o acidente tenha afectado um curso de água recentemente recuperado pela Câmara de Gaia e que contava já com fauna própria.*



*No entanto, o autarca garantiu que a partir de segunda-feira será implementado um novo plano de reabilitação daquele rio que desagua no Douro, junto ao Areinho de Avintes.*



*"Num dia, a água do rio contava com um ph de 7.1, quase boa para ser bebida. Um dia depois tinha acidez extrema de 3.2", frisou.*

*Neste momento, porém, a prioridade é continuar a monitorizar a situação e avaliar a extensão dos danos provocados pelo despiste do camião.*

*"Durante segunda-feira injectámos no rio milhares de metros cúbicos de água para ajudar a diluir o ácido, ao mesmo tempo que realizámos centenas de análises. Parte significativa do ácido diluiu-se, mas outra parte importante ficou depositada no fundo do ribeiro. Em função da dinâmica do próprio caudal, hoje foi-se libertando, provocando a morte da maioria da fauna existente", disse o autarca.*



*"A intervenção face ao acidente obedecerá a três fases: a primeira, que se prolonga até segunda-feira, implica a monitorização e acompanhamento das medidas cautelares adoptadas. A segunda passará pela renaturalização do rio e da sua fauna, seguindo um plano elaborado pelo Parque Biológico, Águas de Gaia e câmara. Na terceira pediremos contas a quem de direito", sustentou Marco António Costa.*

(Fonte: in Jornal de Notícias, edição de 26 de Agosto de 2008)

Em Novembro do mesmo ano, surge a boa notícia que sob o ponto de vista físico-químico o rio estava completamente recuperado, embora sob o ponto de vista da fauna, dados os ciclos de reprodução e de crescimento da vida aquática, será necessário pelo menos um ano para que tudo possa voltar ao normal.

## **1.4 - Caracterização da bacia hidrográfica do Febros**

Para o cumprimento dos objectivos propostos é necessário um estudo hidrogeométrico do rio, ou seja, um estudo relativo à sua hidráulica (Caudal, Velocidade e Dispersão) e à sua geometria (Profundidade, Largura e Declive) a fim de obter a sua caracterização o mais completa possível.

É com base nesta caracterização que é possível modelar qualquer curso de água, obtendo assim um perfil dispersivo de toda e qualquer substância prevendo os danos eventuais que tal possa causar.

Neste estudo é necessário algum cuidado na caracterização do rio dado que a primeira certeza reside no facto da existência de variáveis muito sensíveis às condições atmosféricas e às características naturais do curso de água.

Os estudos de campo são por isso fundamentais e obrigatórios dado que apenas os dados recolhidos no terreno correspondem à realidade espacial e temporal.

Desta forma, é necessário escolher pontos suficientemente distantes e efectuar as medições correspondentes. É de salientar os difíceis acessos às margens do rio, devido à densa vegetação envolvente, à existência de propriedades privadas que impedem o acesso e ao natural percurso acidentado do curso de água. Apesar destas dificuldades o trabalho foi conseguido com êxito e as medições efectuadas.

#### 1.4.1 - Determinação da Área de Secção

A determinação da área de secção é o resultado da aplicação da regra dos trapézios à curva da largura da secção em função da profundidade ao longo da mesma. Ou seja, considere-se o esquema seguinte:

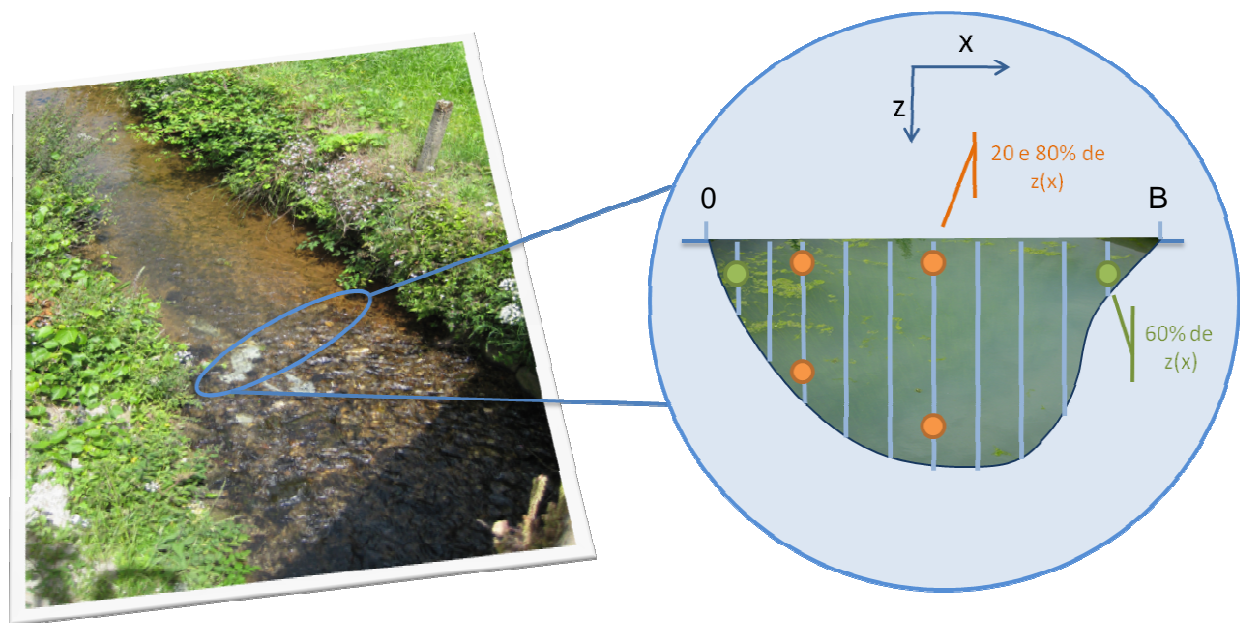


Figura 5 – Esquema representativo da secção do rio Febros para determinação da área.

O esquema anterior pretende demonstrar a secção típica do rio Febros sob a qual se recolhem dados para a sua caracterização e ajuste. Nos estudos de campos é possível observar que a sua profundidade é pequena e razoavelmente constante ao longo de toda a secção. Assim, a medição da velocidade através do método do molinete apenas será efectuada a aproximadamente 60% da altura do rio dado que esta é inferior a 0,6 metros, como se verá mais à frente.

Não obstante, a determinação da área de secção é obtida através da expressão:

$$A = \int_0^B z(x) dx \Leftrightarrow A = \sum_{i=0}^n \frac{(Z_i + Z_{i-1})}{2} \times (x_i - x_{i-1}) \quad [1]$$

sendo que B é a largura total da secção escolhida segmentado em x segmentos com z de profundidade.

#### 1.4.2 - Determinação da Velocidade Superficial

A determinação local da velocidade de escoamento superficial de uma determinada secção do rio baseia-se em duas formas, sendo elas o método do flutuador e a determinação com auxílio do molinete para comparação de valores. Esta determinação é uma ferramenta deveras importante para, num determinado momento, obtermos informações inerentes ao caudal e ao volume de corante a descarregar.

- Método do Flutuador

Este é um método muito simples e eficaz na determinação da velocidade superficial. Consiste na utilização de um objecto com características flutuantes, como uma bóia, rolha, garrafa de plástico entre outros, que parte de um local inicial ( $L_0$ ) percorrendo uma distância previamente estipulada (L) uniforme, num determinado período de tempo (t), como se pode visualizar na figura 6.

Esta velocidade superficial é, na maioria das vezes, superior à velocidade média do escoamento, sendo que esta corresponde a 80- 90% da velocidade superficial.

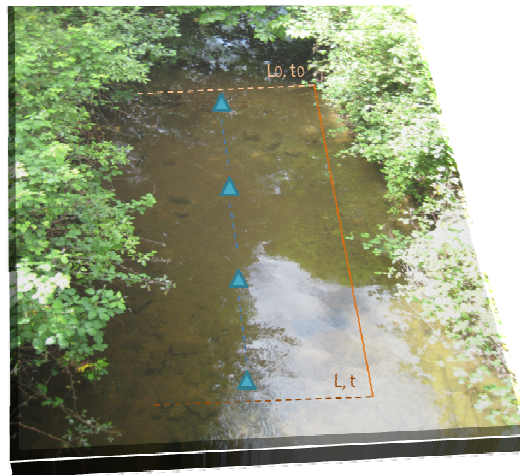


Figura 6 – Esquema representativo do método flutuador para a determinação da velocidade superficial.

- Determinação pelo molinete

Este método de medição consiste num sistema de pás ou hélices que giram impulsionadas pela velocidade de escoamento quando mergulhado na água. A determinação da velocidade não é obtida directamente, ou seja, é necessária uma calibração prévia onde se estabelece uma proporcionalidade entre o número de voltas por unidade de tempo e velocidade de escoamento sendo necessário o conhecimento da área de secção transversal de fluxo, como se pode ver no anexo. É de salientar que o molinete deve estar perfeitamente mergulhado na água no sentido do escoamento. Como foi constatado anteriormente, na determinação da área, a medição da velocidade a aproximadamente 60% da profundidade do rio acontece apenas neste método.

A figura 8 mostra uma medição de campo efectuada, utilizando o molinete, onde é possível observar os pressupostos descritos no parágrafo anterior.





Figura 7 - Determinação da velocidade através do molinete e leitura da posição correspondente.

### 1.4.3 - Determinação do Caudal de escoamento

A determinação do caudal é susceptível à variação tanto da velocidade como da área de escoamento dado que:

$$Q = v \cdot A$$

[2]

Tal como a área de secção recta, o caudal é igualmente obtido pela regra dos trapézios para uma dada secção, isto é,

$$Q = v \cdot A \Leftrightarrow Q = v \int_0^B z(x) dx \Leftrightarrow Q = \sum_{i=0}^n \frac{v_i z_i + v_{i-1} z_{i-1}}{2} \times (x_i - x_{i-1})$$

[3]

#### **1.4.4 - Determinação do declive do rio**

Dado que o Febros tem cerca de 14 km de extensão a determinação do seu declive foi efectuada através da leitura via GPS das respectivas cotas e coordenadas em diferentes locais do seu percurso.

Foram escolhidos 13 pontos de recolha destas informações como se pode constatar na figura 8.

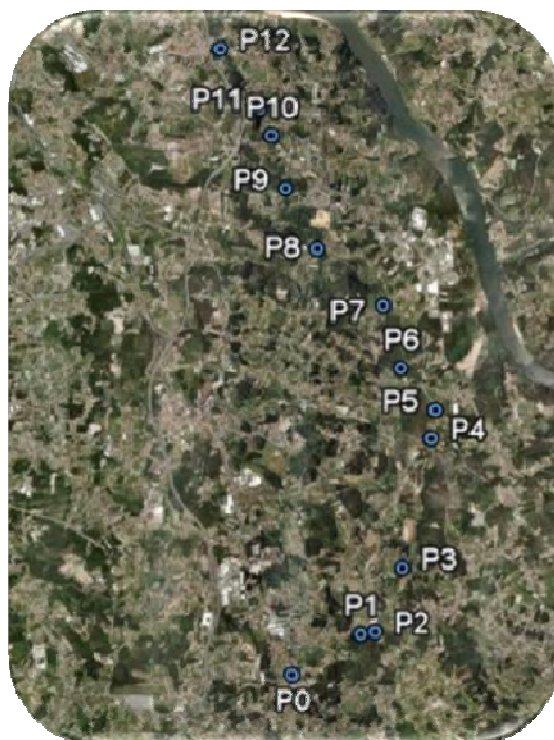


Figura 8 – Imagem recolhida através do Google Earth, a 17 de Julho de 2009, não sendo alterada desde 2007, a uma altitude de visualização de 22,85 km.



A tabela 1 mostra os locais em maior detalhe, referenciando o nome, as coordenadas e a altitude a que se encontram.

Tabela 1 - Denominação dos diferentes pontos de recolha de informações e sua localização.

Ponto	Denominação	Coordenadas		Cota (m)
		Latitude (N)	Longitude (W)	
P0	Parque das Corgas	41°01,947'	8°33,387'	220
P1	Travessa do Amial	41°02,232'	8°32,666'	170
P2	Ponte da Rua do Amial	41°02,252'	8°32,511'	159
P3	Ponte do Carvalho	41°02,772'	8°32,224'	139
P4	Ponte de Rio de Lobo	41°03,835'	8°31,915'	98
P5	Ponte da Paradela de Baixo	41°04,066'	8°31,873'	95
P6	Ponte de Casal Drijo	41°04,410'	8°32,242'	79
P7	Pontão Alheira d' Aquém	41°04,924'	8°32,432'	68
P8	Ponte Pereiro	41°05,381'	8°33,149'	66
P9	Açude Parque Biológico de Gaia	41°05,919'	8°33,499'	65
P10	Ponte do Caminho dos Moleiros	41°06,325'	8°33,630'	40
P11	Ponte da Rua da Giesta	41°06,549'	8°33,756'	26
P12	Caminho das Canas	41°07,045'	8°34,181'	13

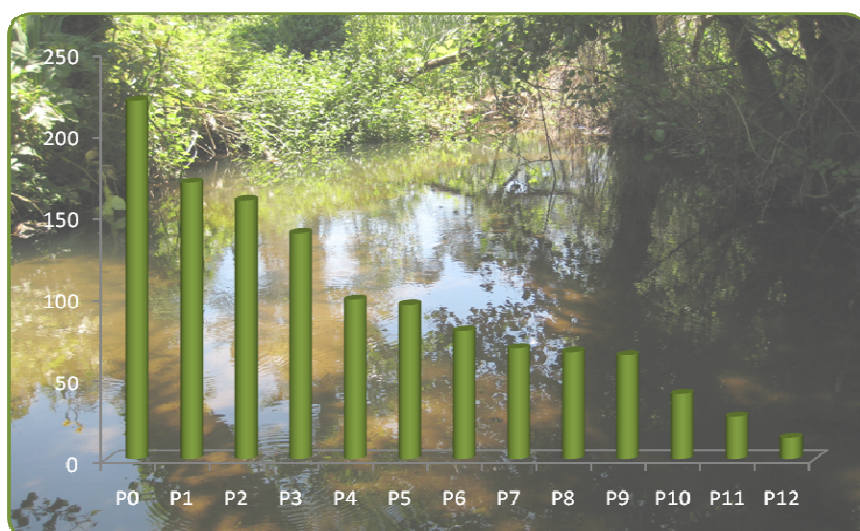


Figura 9 – Visualização da variação das altitudes ao longo dos pontos.

## **1.5 - Marcadores Fluorescentes – “tracers”**

Para efectuar a monitorização de veios aquáticos, surgiu o agente dito como marcador, que tem hoje grande aplicabilidade em diferentes áreas científicas e tecnológicas. Pode-se, então, definir marcador como uma espécie (química ou biológica) que serve para "marcar" uma fase específica ou parte de um sistema.

Assim sendo, um marcador é qualquer substância, ou partícula/entidade (química ou biológica), que pode ser usada para seguir, quer pontualmente ou de forma contínua, o comportamento de um determinado sistema ou de um componente, tal como volume de água, quer em ambiente aberto (hidrologia de superfície) ou subterrâneo.

Relativamente às origens, os marcadores podem ser naturais ou artificiais. Quanto à sua utilização, esta pode ser interna ou externa. Os internos são elementos estáveis ou radioactivos que ocorrem naturalmente no sistema em estudo, geralmente de difícil quantificação. Não existem muitos exemplos de grande aplicabilidade, contudo, destaca-se o radónio que possui dois isótopos aplicáveis ao estudo de águas subterrâneas. Os externos são marcadores adicionados ao sistema a ser estudado e podem ser classificados como fluorescentes, biológicos, químicos e radioactivos.

Os estudos de traçadores são utilizados em larga escala ao nível da hidrodinâmica de cursos de água sendo essenciais na modelação dos mesmos quanto a:

- Tempos de viagem;
- Dispersão e Mistura;
- Circulação e estratificação;
- Prevenção dos efeitos de descargas;
- Estudos de balanços de massa;
- Investigações de descargas;
- Entre outros.

Estes estudos fornecem uma das melhores fontes de informação para verificação e validação de modelos hidráulicos utilizados em estudos de qualidade de águas e protecção ambiental.

A informação proveniente destes estudos é muitas vezes utilizada directamente para descrever as características advectivas e dispersivas de um curso de água no qual se aplica um modelo matemático preventivo, bem como para a determinação de picos de concentrações de substâncias indesejáveis e poluentes tanto para fauna como flora do meio.

### 1.5.1 - Corantes fluorescentes e as suas propriedades

Centenas de corantes comerciais estão disponíveis numa vasta gama de cores. A maioria são fortemente fluorescentes mas apenas alguns possuem propriedades essenciais que permitem a sua combinação com a água.

Existem dois corantes frequentemente utilizados como traçador dentro de água a fim de determinar a velocidade e a direcção do fluxo de transporte em situações de modelação de rios para prever descargas que possam ocorrer.

Tanto a Rodamina WT como a Rodamina B são amplamente utilizados dado que são:

- Solúveis em água;
- Altamente detectáveis - fortemente fluorescentes;
- Fluorescente numa zona do espectro que não é comum aos materiais geralmente encontrados na água, reduzindo assim o problema de possíveis interferências;
- Inofensivos em baixas concentrações;
- Acessíveis a nível económico;
- Razoavelmente estáveis no meio aquático.

No entanto, a Rodamina WT é o corante mais usado e preferido em estudos ambientais em detrimento da Rodamina B que possui uma capacidade de adsorção muito mais elevada.

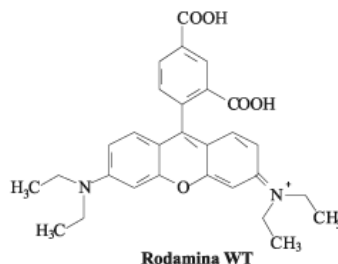


Figura 10 – Estrutura da Rodamina WT.

Algumas das propriedades da Rodamina WT são:

- Pode denominar-se “Acid red #388”;
- Fórmula molecular:  $C_{29}H_{29}N_2O_5ClNa_2$ ;
- Densidade: 1,1-1,7 (neste trabalho a solução comercial apresenta 1,13 de densidade);
- Pode apresentar-se em pó ou solução a 20% (21,3% na solução comercial em uso);
- Massa molecular: 567 g/mol;
- CAS: 37299-86-8;
- $LD_{50}$ : 430 mg/kg.

A rodamina WT é muito utilizada em hidrologia devido ao baixo custo, facilidade de detecção, usualmente com o emprego da técnica de injeção constante no campo para aplicação assegurando a mistura completa do marcador injectado.



Figura 11 – Fascinante fotografia de um ensaio com rodamina WT no Glaciar Ártico no decorrer de um projecto entre a Universidade de Glasgow, Escócia e Universidade de Alberta no Canadá. (Fonte: Robert Bingham - Bristol Glaciology Centre, School of Geographical Sciences, University of Bristol - [www.ggy.bris.ac.uk/.../glasgowphd.html](http://www.ggy.bris.ac.uk/.../glasgowphd.html)).

Existem alguns estudos em Portugal com este corante, embora seja nos EUA que se encontra uma elevadíssima panóplia de relatórios, projectos e legislação referentes ao uso da Rodamina WT. Assim, é com base nestes propósitos que a Rodamina WT foi escolhida como o traçador adequado para os estudos em causa. Sabe-se que a Rodamina WT se decompõe apenas 5% por dia.

### **1.5.2 - Efeitos toxicológicos da Rodamina WT**

A toxicidade de um marcador deve ser a primeira consideração a tomar na sua escolha de modo a minimizar os seus efeitos ao nível hidrológico e humano.

Abidi S. L. (1982) relatou em testes efectuados que quando a Rodamina WT é misturada num meio hídrico contendo uma determinada concentração de nitritos, forma-se uma substância carcinogénica, a dietilnitrosamina (DENA). Johnson e Steinheimer (1984) realizaram uma série de testes em relação à formação e persistência desta substância.

Descobriram que a vida média da DENA é inferior a 3 horas além de que nas amostras que foram recolhidas não a detectaram dado que a concentração de nitritos variava entre 2 a 46 µg/L, concentração essa insuficiente para se poder estabelecer uma reacção.

A concentração máxima admissível do corante na água, seja ela para uso directo ou indirecto ao consumo humano é de 10 µg/L, sendo que para ingestão o limite é muito inferior. Estes limites foram estabelecidos pela EPA, nos Estados Unidos da América dado que não existe legislação a este nível em Portugal.

## 1.6 - Métodos de Injecção de Corantes em rios

Existem dois métodos de injecção de corantes, a injecção instantânea e a injecção contínua. Tal como o próprio nome indica, o primeiro método é provavelmente o mais simples e que consiste na injecção momentânea de um volume predefinido de corante ao longo da secção transversal do troço do rio. Quanto ao segundo método, mais robusto, consiste na injecção de pequenas porções de corante continuamente descarregadas no seio do curso de água.

Neste trabalho, o tipo de método adoptado é a injecção instantânea de um volume de Rodamina WT a 20%.

O esquema em baixo pretende ilustrar este tipo de injecção. É de salientar que a forma de injecção afecta o formato das curvas de concentração ao longo do tempo dado que neste caso estamos perante uma resposta a um impulso com um atraso de  $t$  minutos até à análise da amostra recolhida. Uma particularidade reside no facto de a injecção ter ocorrido manualmente o que leva a o interveniente possua destreza e coordenação de movimentos assegurando uma descarga uniforme e sem movimentos bruscos na água.

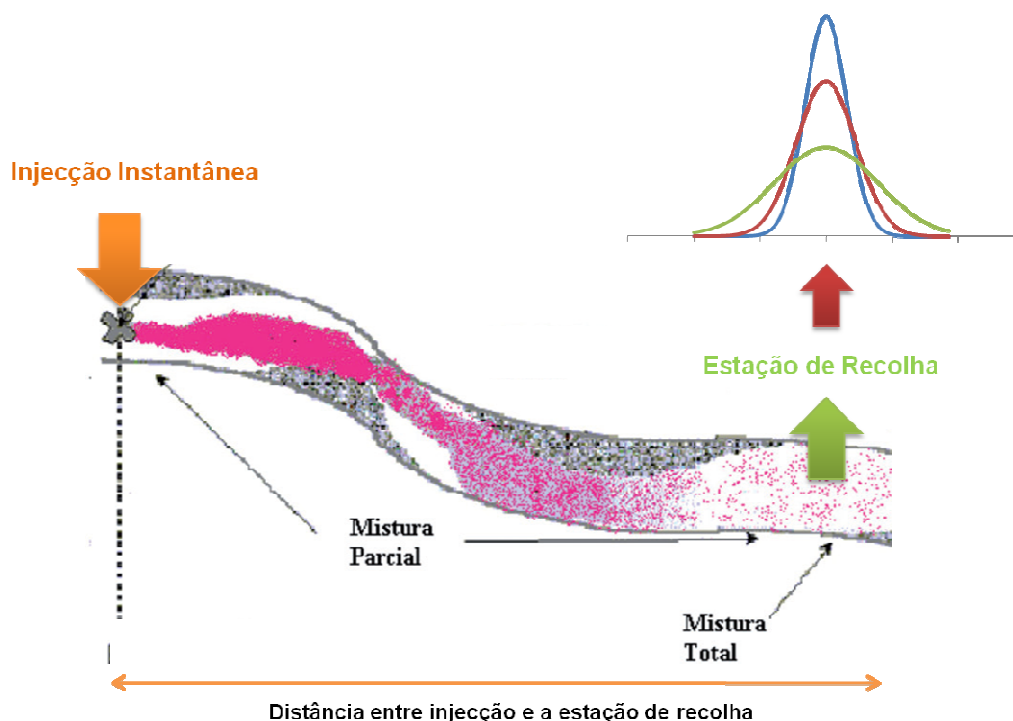


Figura 12 – Esquema ilustrativo de uma injeção instantânea e correspondente modo de dispersão e forma de curvas da concentração em função do tempo.

A dispersão transversal é de imediato assegurada devido à injeção em linha efectuada neste trabalho como se pode ver no seguinte esquema.



Figura 13 – Esquema ilustrativo de uma injeção em linha ao longo da secção transversal do rio.

---

## **CAPITULO 2: FLUORESCÊNCIA**



## **2.1 - Descrição Geral de Fluorescência**

A fluorescência é uma notável propriedade da maioria dos marcadores utilizados para os diversos estudos, sendo uma compreensão geral deste fenómeno necessária para garantir a sua correcta utilização em qualquer aplicação inerente ao estudo com marcadores.

As substâncias fluorescentes emitem radiação imediatamente após a irradiação de uma fonte externa cessando a emissão quando a fonte é removida.

A sequência de eventos que ocorre quase em instantâneo no processo de fluorescência é a seguinte:

1. Absorção de energia a partir de uma fonte externa, como o Sol ou uma lâmpada ultravioleta;
2. Excitação de alguns dos electrões da substância fluorescente, resultando na ampliação da órbita electrónica;
3. Emissões de energia sob a forma de luz à medida que os electrões retornam ao estado fundamental.

Quando se compara a energia emitida relativamente à energia absorvida, verifica-se que à energia emitida estão inerentes maiores comprimentos de onda e menores frequências, dado que ao longo do processo de fluorescência alguma energia é perdida (Lei de Stokes). É esta propriedade de combinação e diferentes espectros de excitação e emissão para cada substância fluorescente, que torna a fluorimetria uma rigorosa e sensível ferramenta analítica.

É prática comum definir substâncias fluorescentes, como as que absorvem a luz a um dado comprimento de onda e emitem luz num longo comprimento de onda. Na verdade, cada substância fluorescente é caracterizada por um espectro de excitação e um determinado espectro de emissão. O espectro de excitação é a variação na intensidade da luz emitida com o comprimento de onda da absorção da luz. O espectro de emissão é a variação na intensidade de a luz emitida com o comprimento de onda da emissão de luz.

Normalmente, o comprimento de onda correspondente ao máximo de excitação e intensidade de emissão são indicados para representar as características de fluorescência espectral uma dada substância. A figura 15 mostra o espectro de emissão e excitação da Rodamina WT, corante utilizado neste estudo.

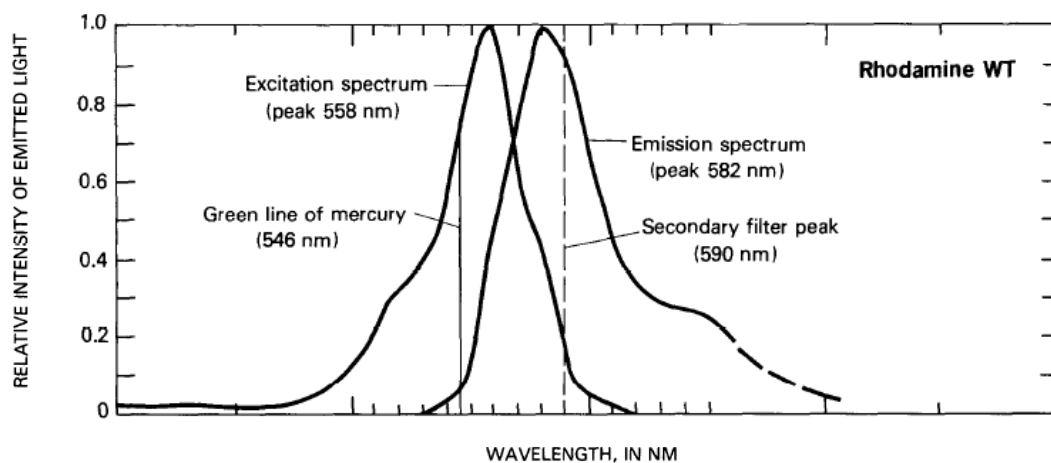


Figura 14 - Espectros de excitação e emissão da Rodamina WT que absorve luz a 558 nm e emite a 582 nm.

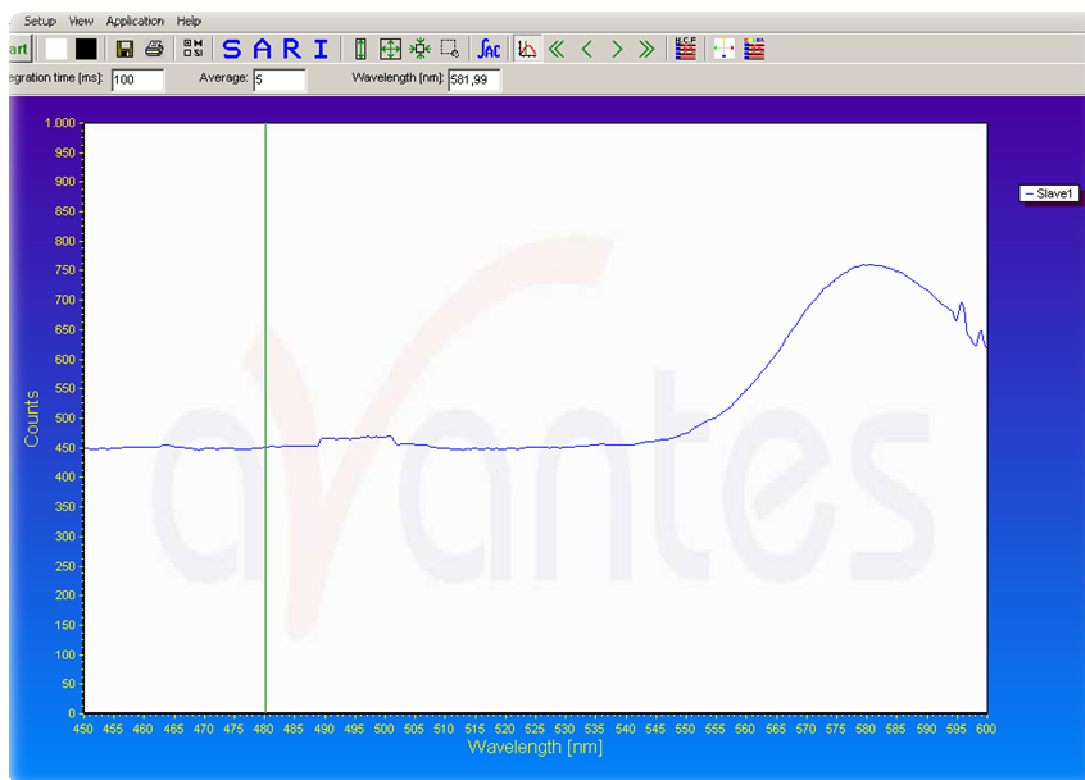


Figura 15 – Espectro de emissão a 581,99 nm de uma solução de 241µg/L de rodamina WT obtida pelo software AvaSoft 6.2 full – Avantes 2004.

A maioria das substâncias são levemente fluorescente e na maioria dos casos a fluorescência ocorre entre os 200 e os 800 nm - gama de comprimentos de onda ultravioleta e luz visível.

Existem, no entanto, substâncias fortemente fluorescentes capazes de converter uma elevada percentagem de energia absorvida em energia emitida.

A maioria destas substâncias fluorescem na zona espectral ultravioleta a verde, outras na zona amarelo a laranja, incluindo substâncias utilizadas como traçadores. Estas substâncias podem ser detectadas facilmente, mesmo em pequenas concentrações.

A intensidade da fluorescência é afectada por alguns factores físicos e químicos tais como o tipo de solvente, concentração, temperatura, pH, degradação fotoquímica, entre outros.

## **2.2 - Factores que afectam a fluorescência**

A fluorescência pode variar com o solvente utilizado, no entanto, dado que em questão estão estudos num meio hidrológico, o efeito é constante dado que o solvente em causa é a água. Alguns elementos químicos presentes na água poderão afectar os resultados destes estudos.

Em soluções diluídas, soluções estas em que menos de 5% da luz emitida é absorvida, e para determinadas características do fluorímetro, a fluorescência varia directamente com a concentração do corante. Para além da concentração, o factor que mais contribui para a fluorescência das amostras de soluções diluídas é a temperatura.

Assim, a fluorescência de uma determinada amostra aumenta à medida que a temperatura da mesma diminui interferindo nos valores das leituras. Deste modo, o efeito da temperatura deve ser contabilizado nos dados de análise recorrendo a curvas de correcção de temperatura para diferentes corantes.

O pH da amostra também pode influenciar a fluorescência. No caso da Rodamina WT a sua fluorescência é estável na faixa de pH entre 5 a 10 e diminui fora desses limites. O efeito do pH só é relevante quando em causa estão meios hídricos bastante ácidos facto que diminui a recuperação do corante utilizado.

## 2.3 - Fluorímetros

Existem dois tipos fundamentais de fluorímetros: os espectrofluorímetros utilizados para análises espectrais de substâncias fluorescentes e os fluorímetros que fornecem uma medida da intensidade de luz emitida por uma substância fluorescente. Neste último, a intensidade da luz é proporcional à quantidade de substância fluorescente presente na amostra.

Devido à baixa sensibilidade, regra geral não são efectuadas análises com vista à identificação de espécies, apenas análises que tenham por base o conhecimento prévio da substância são efectuadas. Conhecida a substância é então importante seleccionar o filtro adequado.

Neste estudo iremos recorrer ao uso de um fluorímetro da *Turner Designs modelo 10*, igualmente utilizado em larga escala pela Comissão de Investigação Geológica dos Estados Unidos da América, neste caso cedido pelo Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Geralmente, a leitura num fluorímetro de uma dada amostra não pode ser directamente comparada com uma leitura da mesma amostra noutra fluorímetro dado que cada fluorímetro é diferente e devem ser calibrados individualmente.

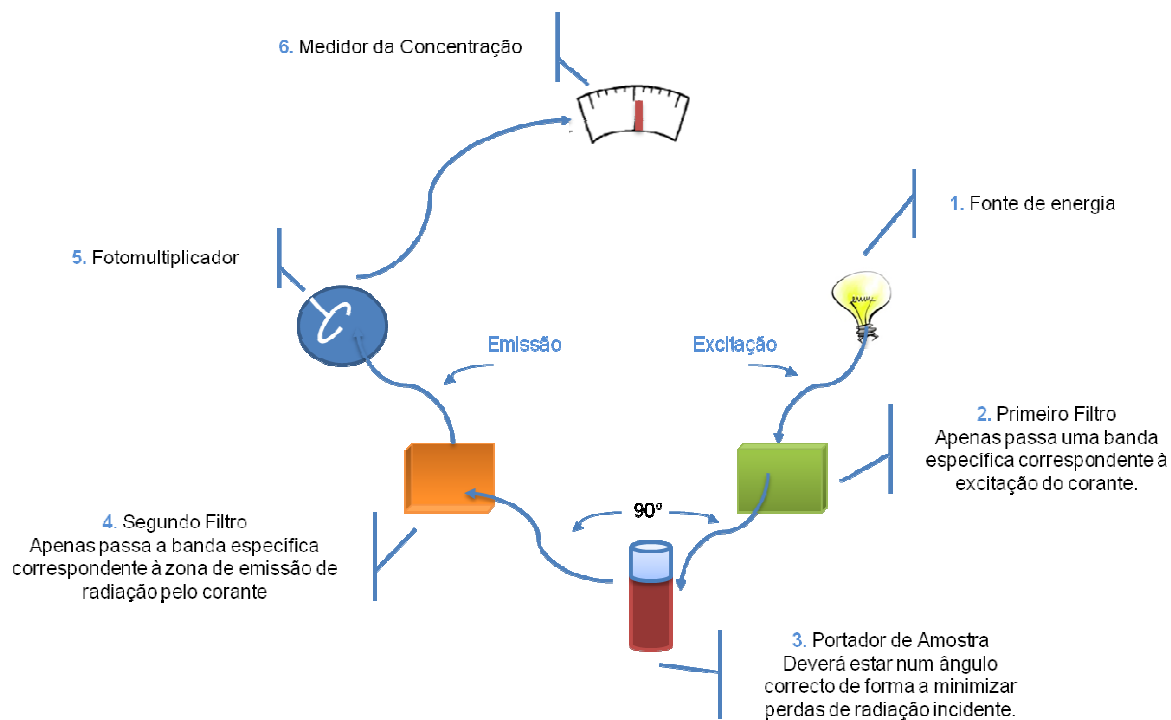


Figura 16 – Estrutura básica da maior parte dos fluorímetros existentes, incluindo o utilizado nos demais experimentos.

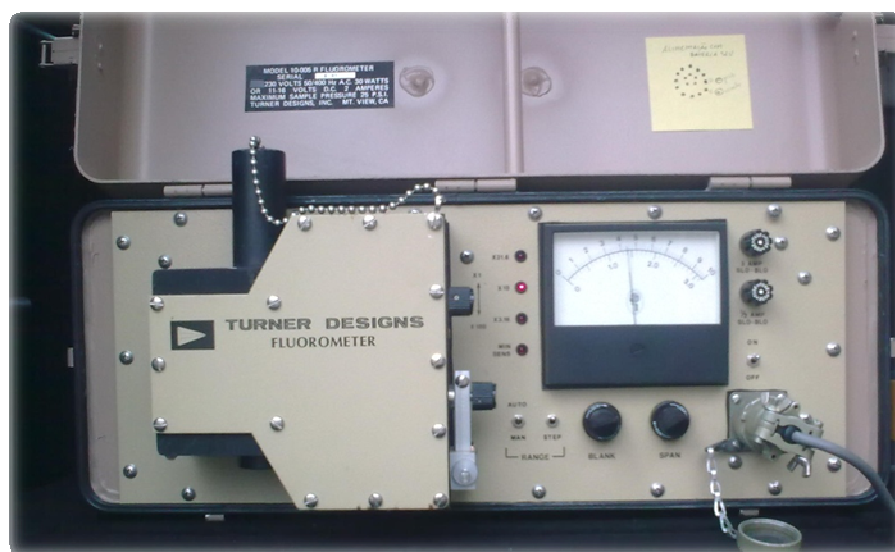


Figura 17 – Fluorímetro da Turner Designs modelo 10, portátil, utilizado nas medições de campo.

### **2.3.1 - A importância da sensibilidade de um fluorímetro**

A sensibilidade de um fluorímetro determina o limite mínimo de detecção de um determinado corante. Tal facto, deveras importante, permite antecipadamente estudar através de soluções padrão contendo o analito a quantidade mínima passível de detecção no meio em que este será inserido.

Para uma dado fluorímetro e corante, a sensibilidade do instrumento, detectabilidade e, portanto, “coloração da solução” dependem das características e das inter-relações dos componentes ópticos do instrumento.

A sensibilidade máxima é obtida quando todos os componentes do sistema óptico do fluorímetro se encontram fisicamente e devidamente alinhados. No entanto, o aumento da sensibilidade poderá causar efeitos indesejáveis nas leituras devido a possíveis interferências de carácter funcional que possam existir.

### **2.3.2 - Características da fonte de energia e filtros de passagem**

O objectivo de reunir as melhores características da fonte de energia e dos filtros de passagem da radiação visa alcançar uma maior sensibilidade e selectividade para cada corante a utilizar, permitindo isolar uma determinada parte do espectro de fluorescência de cada substância consoante as necessidades de cada estudo.

Para a rodamina WT, a combinação preferencial assenta na utilização de um filtro primário com características máximas de 546 nm seguido de um filtro secundário a 590 nm.

As curvas de calibração de cada filtro devem ser comparadas ocasionalmente de forma a avaliar o grau de deterioração e possível necessidade de substituição.

### **2.3.3 - Características do suporte de amostras**

A célula padrão para a realização das análises depende do tipo de fluorímetro.

No fluorímetro usado neste estudo, *Turner Designs modelo 10*, a cuvete cilíndrica de vidro ostenta 13 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento sendo colocada num compartimento termicamente controlado.

A cuvete em si pode emitir fluorescência ou pode causar alguma dispersão de luz indesejável. Os filtros utilizados são devidamente analisados de modo a impedir este tipo de interferências.

No decorrer dos experimentos a célula deverá ser sempre a mesma evitando assim prováveis diferenças nas leituras, mesmo que pequenas, resultantes de uma dispersão de luz diferente.

### **2.3.4 – Fotomultiplicador**

O fotomultiplicador é um tubo de vácuo especial que detecta a radiação incidente, amplificando-a, resultando num sinal electrónico.

Na maioria dos fluorímetros, o fotomultiplicador é sensível principalmente para o azul e zona extrema do UV na maior parte dos corantes. Contudo, no caso da rodamina WT, este fotomultiplicador deverá possuir sensibilidade suficiente para alcançar a zona do laranja.

### **2.3.5 - Medidor da Concentração – Controlo**

A maioria fluorímetros possui controlo manual e ajuste da sua sensibilidade.

Na *Turner Designs*, marca do fluorímetro utilizado neste trabalho, existem quatro posições de sensibilidade relativa denominadas MinS, x10, x3,16 e x31,6. Estas podem ainda ser aumentadas ou diminuídas em x1 ou x100 consoante a gama de concentrações.

Por exemplo, a escala 31,6x dá uma leitura de aproximadamente três vezes superior do que a leitura na escala 10X para a mesma amostra fluorescente.

É de realçar que a relação entre escalas depende do modelo do fluorímetro e variam com a intensidade da potência da lâmpada.

Como resultado das diferentes escalas de sensibilidade é então importante realizar uma espécie de calibração para a obtenção das concentrações do analito. No modelo 10 do fluorímetro em estudo, o ajuste da sensibilidade pode ser efectuado manualmente ou automaticamente. Neste caso último revela-se muito importante no sentido da economização de tempo em ensaios de campo.

Em suma, a existência de diferenças de sensibilidade permite que a zona de varrimento da concentração possa atingir valores na ordem das partes por bilião até partes por milhão sem nunca perder sensibilidade para qualquer região. A partir do momento que seja atingido um “full scale” numa dada gama, significa então que a mudança de escala é peremptória para a continuação das leituras das amostras.

---

## **CAPÍTULO 3: MODELAÇÃO MATEMÁTICA**



### **3.1 - Modelação matemática do rio Febros**

A utilização de modelos de qualidade da água em ambientes naturais é uma ferramenta de grande utilidade para a gestão e preservação dos recursos hídricos. Estes modelos têm sido amplamente utilizados na previsão da distribuição espacial e temporal da concentração de poluentes inerentes a lançamentos intencionais ou acidentais nos demais cursos de água. Estas previsões são extremamente importantes de modo a definir estratégias e planos de intervenção respeitando a qualidade dos cursos de água. Não obstante, uma das maiores vantagens destes modelos é a possível determinação de um ponto de descarga de resíduos, quando outra solução não é exequível, de modo a minimizar os impactos subsequentes tanto na fauna como na flora.

Contudo, estes modelos matemáticos contêm parâmetros passíveis de elevada complexidade devendo de ser bem avaliados de modo a produzirem resultados confiáveis. No caso em estudo, a aplicação destes modelos ao rio Febros, necessita do conhecimento não só da velocidade média de escoamento mas também do coeficiente de dispersão longitudinal. Este parâmetro é um indicador da capacidade do rio em dispersar os poluentes nele derramados e como tal deve ser determinado com a maior fiabilidade possível.

A descrição dos mecanismos de transporte e dispersão de poluentes surgem da combinação entre a difusão turbulenta mais dispersão longitudinal e a advecção.

Assim sendo, a difusão turbulenta é uma consequência da agitação natural dos cursos de água e por isso responsável pela turbulência causada, a dispersão resultante da não uniformidade relativa aos perfis de velocidade de escoamento que se estabelecem ao longo dos cursos de água – advecção.

#### **3.1.1 - Modelo ADE: Advection – Dispersion Equation**

O transporte e a dispersão de poluentes são normalmente descritos por um modelo unidimensional, sob a forma de equação diferencial conhecida como a equação da advecção-dispersão, deduzida a partir de um balanço de massa, onde os fluxos são regidos pela Lei de Fick.

Esta formulação matemática diferencial é bastante simplificada pela introdução do conceito de dispersão longitudinal, ou seja, a dispersão de poluentes no mesmo sentido do fluxo.

É preciso salientar que em rios, o transporte longitudinal de constituintes é predominante em relação àqueles que ocorrem vertical e transversalmente à direcção do curso de água. No caso em estudo, a dispersão transversal é assegurada pela injeção em linha da Rodamina WT no rio, o que implica que a estação não tenha de estar a uma distância tal, que assegure uma mistura total.

Considerando que inicialmente apenas existe o fenómeno da difusão, de acordo com a Lei de Fick vem:

$$J_d = -D_m \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad [3]$$

Onde,

$J_d$  - Fluxo ou taxa de transporte difusivo [ $ML^{-2}T^{-1}$ ];

C – Concentração do constituinte [ $ML^{-3}$ ];

$D_m$  – Coeficiente de difusão molecular [ $L^2T^{-1}$ ];

x – direcção na qual o processo se desenvolve [L].

Na equação [3] é necessário salientar que o sinal acoplado no membro direito informa apenas que o transporte ocorre no sentido das maiores para menores concentrações.

De um modo geral este transporte é considerado unidimensional em curso de água embora, no sentido de uma melhor compreensão, possa ser submetido a um escoamento bidimensional. Considere-se a figura em baixo representada.

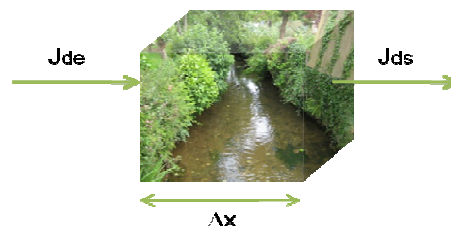


Figura 18 – Volume de controlo de largura  $\Delta x$ .

De acordo com o esquema representado, a variação de massa de constituinte é determinada por:

$$m_s - m_{s'} = \frac{\partial m}{\partial t} \quad [4]$$

Para um  $\Delta x$  muito pequeno a equação [4] pode ser reescrita como:

$$m_s - m_{s'} = \frac{\partial (C \cdot A \cdot \Delta x)}{\partial t} \quad [5]$$

Ainda,

$$\frac{m_s}{A} - \frac{m_{s'}}{A} = \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \quad [6]$$

Dado que o fluxo  $J_d$  é, por definição, o fluxo de massa difusivo numa secção de área A, [4] toma a forma:

$$J_{ds} - J_{ds'} = \frac{\partial C}{\partial t} \Delta x \quad [7]$$

Aplicando a equação da continuidade para o volume de controlo da figura 19:

$$J_{ds} = J_{ds'} + \frac{\partial J_d}{\partial x} \Delta x \quad [8]$$

Substituindo na equação anterior resulta a expressão:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial C}{\partial t} \quad [8]$$

Combinando a [8] com a que expressa a Lei de Fick [3] tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [9]$$

Esta equação é denominada como equação da difusão na forma unidimensional.

Dada uma injeção instantânea de massa M de contaminante, uniformemente distribuída numa secção transversal de área A, localizada em  $x=0$ , a solução da equação diferencial [9] passa pelas seguintes condições:

Condição 1:  $C(x,0)=M\delta(x)$

Condição 2:  $C(\pm\infty,t)=0$

em que  $\delta(x)$  é a função *delta Dirac* que, fisicamente, representa uma unidade de massa de constituinte concentrada num espaço infinitamente pequeno.

As propriedades desta função característica são:

$\delta(x)=0$ , excepto para  $x=0$  (posição de descarga da massa  $M$ )

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$$

Nestas condições, a solução fundamental da equação da difusão é dada por:

$$C(x, t) = \frac{M}{A\sqrt{4\pi D_m t}} \cdot e^{\left(-\frac{x^2}{4D_m t}\right)} \quad [10]$$

Esta equação é semelhante à expressão da *distribuição gaussiana* como é possível observar através da figura em baixo.

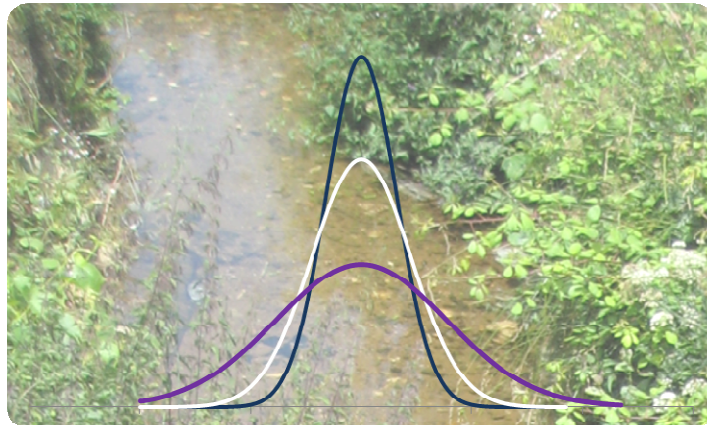


Figura 19 – Distribuição da concentração gaussiana  $C(x,t)$  em função da distância em três períodos de tempo diferentes.

Pode-se aferir que existe um aumento da dispersão do constituinte com o aumento do tempo após a injeção instantânea em  $t=0$ .

Para uma distribuição normal, a *função densidade de probabilidade* da variável aleatória  $x$  é descrita por:

$$f_{dp}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} \cdot e^{\left(-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}\right)} \quad [11]$$

em que  $\sigma_x^2$  representa a variância da distribuição espacial de  $f_{dp}(x)$ .

Comparando [10] com [11] verifica-se que:

$$4\pi D_m t = 2\pi\sigma_x^2 \quad \therefore \quad \sigma_x^2(t) = 2D_m t \quad [12]$$

Considere-se agora que os fenómenos de advecção e dispersão em que o fluido apresenta uma velocidade com componente  $U$  na direcção longitudinal.

O fluxo advectivo é dado por:

$$J_a = U \cdot C \quad [13]$$

Isto é, a quantidade de constituinte transportado segundo uma dada velocidade de componente  $U$  sendo que  $C=C(x,t)$  e  $J_a=J_a(x,t)$ .

Da conservação da massa, o fluxo de massa com a presença da advecção e da dispersão é dado por:

$$J = UC - D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad [14]$$

Substituindo a equação [14] em [8] vem:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( UC - D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad [15]$$

Ou

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [16]$$

Esta é então conhecida como equação da dispersão-advecção de cariz unidimensional e que será utilizada na modelação do Rio Febros.

Pressupondo escoamento unidimensional, com velocidade constante  $U$  segundo uma determinada direcção  $x$ , com gradientes de concentração desprezáveis segundo direcções transversais, a solução de [16] é:

$$C(x, t) = \frac{M}{A\sqrt{4\pi Dt}} \cdot e^{\left(-\frac{(x-Ut)^2}{4Dt}\right)} \quad [17]$$

A figura 20 mostra o desenvolvimento dos perfis de concentração em diferentes instantes de tempo e várias posições após uma descarga instantânea de marcador. Nesta figura é possível observar os diferentes efeitos no escoamento.

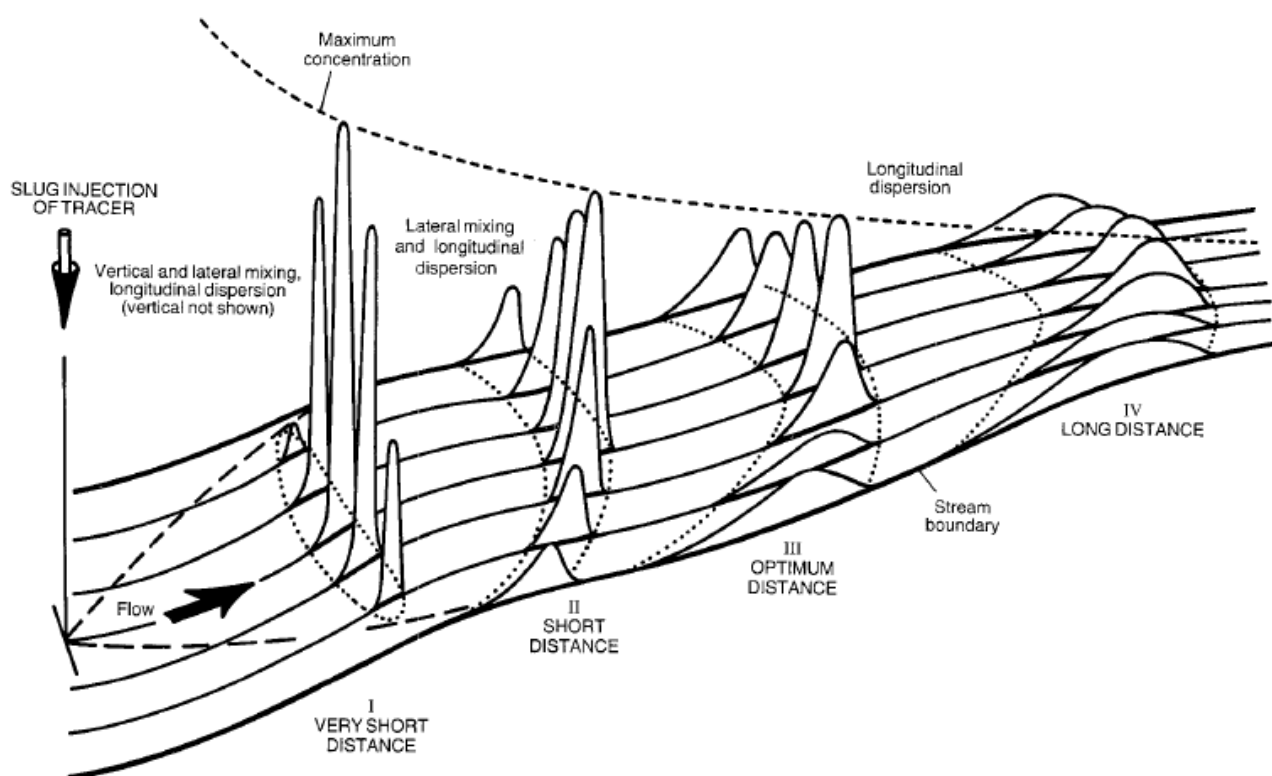


Figura 20 – Perfis de concentração de um marcador ao longo do escoamento do curso de água após a injeção instantânea. (USGS: Measurement of time of travel in streams by dye tracing by F.A. Kilpatrick and J.F. Wilson, Jr.).

### 3.1.2 – Método dos Momentos

Este método baseia-se no tratamento de dados experimentais, dados esses que se baseiam em experiências de campo que fornecem a recolha de algumas características hidrogeométricas do rio tais como velocidade máxima de escoamento, altura e largura, concentração e tempo de viagem.

Os procedimentos de obtenção directa do coeficiente de dispersão longitudinal  $D$  baseiam-se no tratamento das curvas de concentração em função do tempo, geradas em testes de campo conduzidos com um determinado marcador.

O método dos momentos, baseado na lei de *Fick*, utiliza um modelo semelhante ao da equação [12] escrita para  $D$  como sendo:

$$D = 1/2 \cdot \frac{d\sigma_x^2}{dt} \quad [18]$$

Na prática, a utilização desta equação requer a transformação da variância longitudinal em variância temporal. Para isso vem,

$$\sigma_x^2(t) \cong U^2 \sigma_t^2(x) \quad [19]$$

Em que  $\sigma_t^2(x)$  é a variância da distribuição das concentrações em função do tempo numa posição  $x$ .

A transformação efectuada por [19] é fundamentada na hipótese da “nuvem congelada”, que pressupõe que a nuvem do marcador que se vai dispersando não sofre alterações do seu formato no intervalo de tempo necessário para atravessar a secção de escoamento.

Considerando um crescimento linear da variância temporal e adoptando a hipótese da “nuvem congelada”, a fórmula de cálculo de  $D$  pelo método dos momentos, conhecidas as distribuições temporais da concentração em duas secções de medição, de coordenadas  $x_1$  e  $x_2$ , pode ser escrita sob a forma:

$$D = \frac{U^2}{2} \frac{\sigma_t^2(x_2) - \sigma_t^2(x_1)}{\bar{t}(x_2) - \bar{t}(x_1)} \quad [20]$$

Onde  $\bar{t}(x)$  é o tempo médio de passagem ou tempo de viagem da nuvem do marcador ao longo de pelo menos dois locais de amostragem no rio. A velocidade  $U$  representa a velocidade média do escoamento e pode ser calculada através de:

$$U = \frac{x_2 - x_1}{\bar{t}_2 - \bar{t}_1} \quad [21]$$

O coeficiente de dispersão longitudinal  $E_L$  provém da equação:

$$D = \frac{U^2 \cdot (\sigma_{t2}^2 - \sigma_{t1}^2)}{2(\bar{t}_2 - \bar{t}_1)} \quad [22]$$

Onde, o tempo de viagem é obtido a partir de:

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} (C_i t_i + C_{i+1} t_{i+1}) \cdot (t_{i+1} - t_i)}{\sum_{i=0}^{n-1} (C_i + C_{i+1}) \cdot (t_{i+1} - t_i)} \quad [23]$$

a Variância temporal:

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} (C_i t_i^2 + C_{i+1} t_{i+1}^2) \cdot (t_{i+1} - t_i)}{\sum_{i=0}^{n-1} (C_i + C_{i+1}) \cdot (t_{i+1} - t_i)} - (\bar{t})^2 \quad [24]$$

A concentração média ao longo do rio é obtida por:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=0}^{n-1} (C_i + C_{i+1}) \cdot (t_{i+1} - t_i)}{2(t_n - t_0)} \quad [25]$$



### 3.1.3 - Modelo TS: Transient Storage model

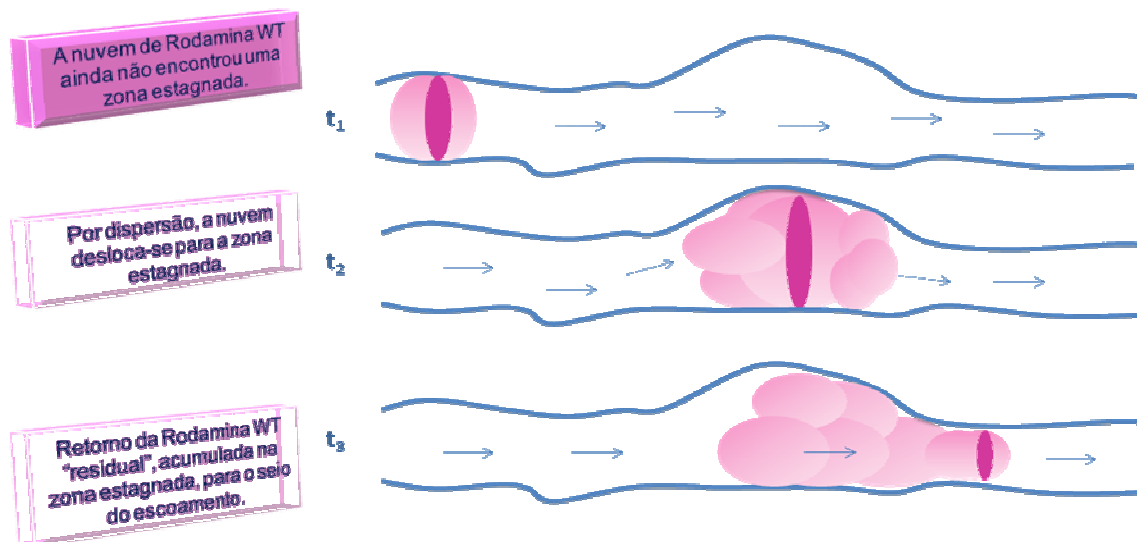


Figura 21 – Esquema ilustrativo da existência de zonas estagnadas, de velocidade nula, num troço de rio. No instante de tempo  $t_3$  existe já um grande atraso das moléculas de Rodamina WT relativamente à frente da nuvem.

A figura 21 descreve de um modo sucinto, simplório mas real o mecanismo de dispersão do poluente ao longo do rio que incorpora um perfil de velocidades “especial”, explicando o perfil não gaussiano das curvas da concentração em função do tempo ou distância por intermédio da existência de zonas estagnadas. O corante que nelas se encontra, possui um atraso de tempo  $t$  relativamente ao corpo da nuvem facto salientado pela dispersão causada em  $t_3$ .

O modelo TS divide o escoamento do rio em duas regiões distintas, isto é, uma delas é relativa ao seio do rio, que possui uma concentração média de marcador  $C$ , a outra refere-se aos locais estagnados, considerados perfeitamente e uniformemente agitados, assumindo assim uma concentração uniforme denominada  $C_s$ . Estes locais estagnados assumem uma área  $A_s$  total, ou seja, não são considerados individualmente mas sim como um somatório de zonas mortas/estagnadas. O seio de rio assume uma área denominada  $A$ .

Este modelo assume que existe apenas um único tipo de zonas estagnadas, perfeitamente agitadas caracterizadas por um único coeficiente de dispersão longitudinal.

Aplicando o princípio da conservação da massa, assumindo agora a existência de uma acumulação de corante em locais estagnados e segundo *P.M Davis, T.C Atkinson and T.M.L. Wigley in Hydrology and Earth System Science* (2000):

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = -\frac{1}{X^2} \frac{\partial C_s}{\partial t} \quad [26]$$

Os primeiros três termos são semelhantes aos da equação [16] enquanto que o termo à direita é referente à zona estagnada. Neste caso,

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{X^2}{\tau} (C - C_s) \quad [27]$$

Em que,

$$X = \sqrt{\frac{A}{A_s}} \quad [28]$$

Assim,  $X$  representa uma medida da área efectiva das zonas estagnadas incorporadas numa só e  $\tau$  é o tempo que as moléculas de Rodamina WT demoram, em média, a passar das zonas estagnadas para o corpo do rio.

As equações [26] e [27] são balanços de material efectuados, ao leito do rio e às zonas estagnadas respectivamente. Para a primeira equação são necessárias duas condições fronteira e uma condição inicial e para a segunda equação apenas é necessária uma condição inicial.

Deste modo,

- Condições iniciais:

$$\forall x, t = 0 \quad C_{As} = 0$$

$$\forall x, t = 0, \quad C_A = \frac{m}{A} \delta(x)$$

onde  $\delta(x)$  é a função *delta Dirac*.

- Condições Fronteira:

$$\forall x \quad UA \int_0^{\infty} C(x, t) dt = m$$

$$x \rightarrow \infty \quad C_A \rightarrow 0$$

Aplicando estas condições enumeradas, a solução da equação [25] é dada através:

$$C_A = \frac{m/A}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[ -\frac{(x - Ut)^2}{4Dt} \right] \cdot e^{-t/\tau} + e^{-x^2/\tau} \cdot \int_0^t \frac{m/A}{\sqrt{4\pi D\theta}} \exp \left[ -\frac{(x - U\theta)^2}{4D\theta} \right] \cdot e^{x^2\theta/\tau} \cdot \frac{X}{\tau} \cdot e^{-\theta/\tau} \sqrt{\frac{\theta}{t-\theta}} \cdot I_1 \left[ 2 \frac{X}{\tau} \sqrt{\theta(t-\theta)} \right] d\theta \quad [28]$$

onde  $\theta$  é a variável de integração representativa do tempo e  $I_1$  é uma função modificada de Bessel de primeiro tipo primeira ordem. Isto é,

$$I_1(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m! \Gamma(m+2)} \cdot \left(\frac{x}{2}\right)^{2m+1} \quad [30]$$

e ainda, a função gamma definida por,

$$\Gamma(m+2) = \int_0^{\infty} \theta^{m+1} \cdot e^{-\theta} d\theta \quad [31]$$

A expressão [29] pode ser rearranjada de modo a facilitar a determinação:

$$C_A = C_{ADE}(x, t) \cdot e^{-t/\tau} + e^{-x^2/\tau} \cdot \int_0^t C_{ADE}(x, \theta) \cdot e^{x^2\theta/\tau} \cdot \frac{X}{\tau} \cdot e^{-\theta/\tau} \sqrt{\frac{\theta}{t-\theta}} \cdot I_1 \left[ 2 \frac{X}{\tau} \sqrt{\theta(t-\theta)} \right] d\theta \quad [32]$$

Analisando a expressão, se  $\tau$  for infinitamente grande, as partículas de Rodamina WT vão deslocar-se a uma velocidade infinitamente lenta para as zonas estagnadas.

Neste caso, o último termo da equação [26] será nulo, ou seja, por consequência a equação [27] não existirá, o que leva a que a equação [32] apenas fique com o primeiro termo e por isso igual à equação [17]. Por outras palavras, o modelo ADE unidimensional é um caso especial do modelo TS.

Pode-se então aferir que o modelo TS é um modelo mais complexo e mais realista do que o modelo ADE, dado que, enquanto no ADE apenas é considerada o fenómeno da dispersão propriamente dita, no modelo TS, esta dispersão vem associada à existência de locais estagnados no curso de água o que, a nível teórico, se traduz na diminuição do coeficiente de dispersão longitudinal.

É então expectável que na determinação dos parâmetros tal facto se observe e que efectivamente se comprove que o modelo TS tem um melhor ajuste aos resultados experimentais do que o modelo ADE.

Resumindo um pouco o que foi dito anteriormente, inicialmente utilizou-se o método dos momentos, que através de uma forma uma pouco limitada nos dá apenas uma mera indicação dos valores de velocidade e coeficiente de dispersão longitudinal. Posteriormente, implementou-se o modelo ADE onde existe uma solução analítica onde através da minimização do somatório dos quadrados dos resíduos dos desvios entre a concentração experimental e a concentração obtida pela expressão se obtém novos valores de U e D para cada estação de monitorização. Finalmente, utilizou-se o modelo TS, assegurando que seria o melhor modelo a ser implementado aos dados experimentais.



---

## **CAPÍTULO 4: DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS**

O emprego de modelos matemáticos depende do conhecimento de determinados parâmetros, cujos valores permitem defini-los, adaptando-os às circunstâncias de cada curso de água, ao nível de escoamento e dispersão, sendo deveras essencial a obtenção de resultados *in situ*.

Esta secção, visa a apresentação dos demais resultados de campo sendo necessário ressaltar a sensibilidade dos mesmos às distintas condições meteorológicas que fazem sentir.

A caracterização hidrogeométrica do Febros envolve não só o conhecimento das suas características geométricas mas também a caracterização do seu escoamento. Assim, tal só é possível através da aplicação de um marcador fluorescente artificial como sendo a rodamina WT que se deverá comportar como o próprio meio onde é inserida.

Numa primeira abordagem serão demonstradas os métodos de determinação do comprimento do troço em análise, da medição da velocidade e determinação do caudal e área assim como o seu declive. Num segundo ponto serão referenciadas todas as informações e exemplos de cálculo dos parâmetros hidrológicos inerentes aos modelos aplicados.

## **4.1 - Escolha das estações de injeção e recolha**

Dado que as experiências de campo requerem preparação antecipada é necessário tomar conhecimento da localização dos pontos de injeção e recolha de amostras de modo a prever o tempo de viagem aproximado do corante desde que é injectado até chegar ao local de amostragem predefinido assim como o volume do mesmo a descarregar.

Analisando a posição geográfica do Febros e tentando acompanhar a sua extensão, as injeções efectuadas localizam-se em Casal Drijo e no Parque Biológico de Gaia. Quanto à amostragem escolheram-se duas estações após cada ponto de injeção, aproximadamente equidistantes entre si, nas duas situações apresentadas. O esquema abaixo mostra, de um modo mais simples, a monitorização efectuada.

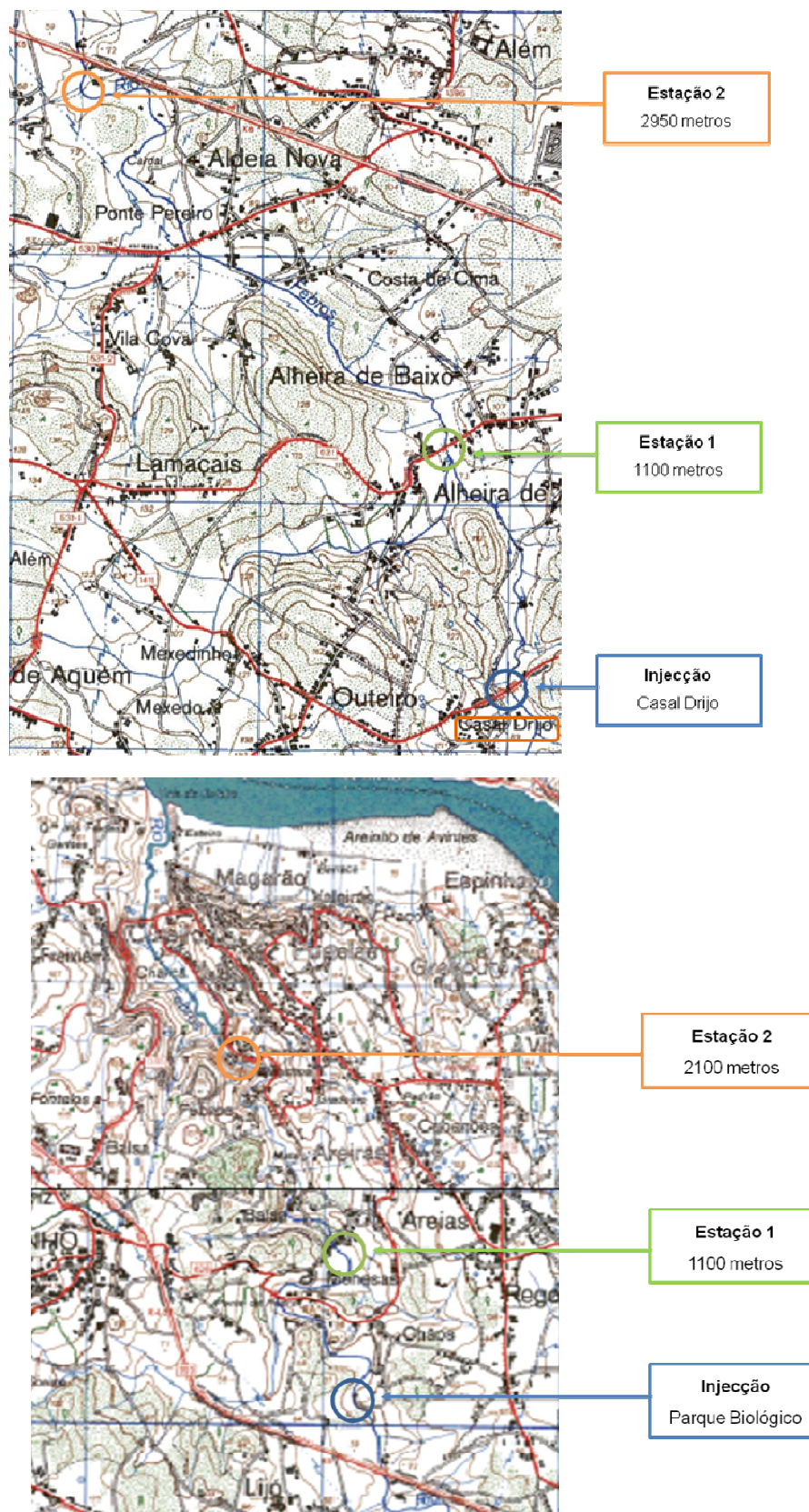


Figura 22 – Representação esquemática do local de injeção e respectivas estações de monitorização.



## 4.2 - Determinação do comprimento do Febros

A determinação da extensão do rio em estudo foi determinada com base na aplicação do software OziExplorer que se baseia, de um modo muito sucinto, na calibração prévia de uma carta militar através de coordenadas GPS sendo, posteriormente, sujeita às demais ferramentas disponíveis para a determinação da extensão.

A figura lateral representa o comprimento total do rio Febros recorrendo ao software mencionado, sendo a extensão 13,764 km.

É possível observar o decalque a cor laranja referente ao percurso do rio Febros.



Figura 23 – Excerto de mapa do OziExplorer no qual é possível observar a distância total percorrida pelo curso de água.



### 4.3 - Determinação da distância entre pontos de injeção e amostragem

Mais uma vez, é com recurso à ferramenta OziExplorer que é possível determinar com alguma exactidão a distância entre os demais pontos em análise.

O recurso a este software na determinação destas distâncias apenas é possível depois de detectar no terreno estes pontos que deverão possuir fácil acesso aos intervenientes facilitando os procedimentos adoptados.

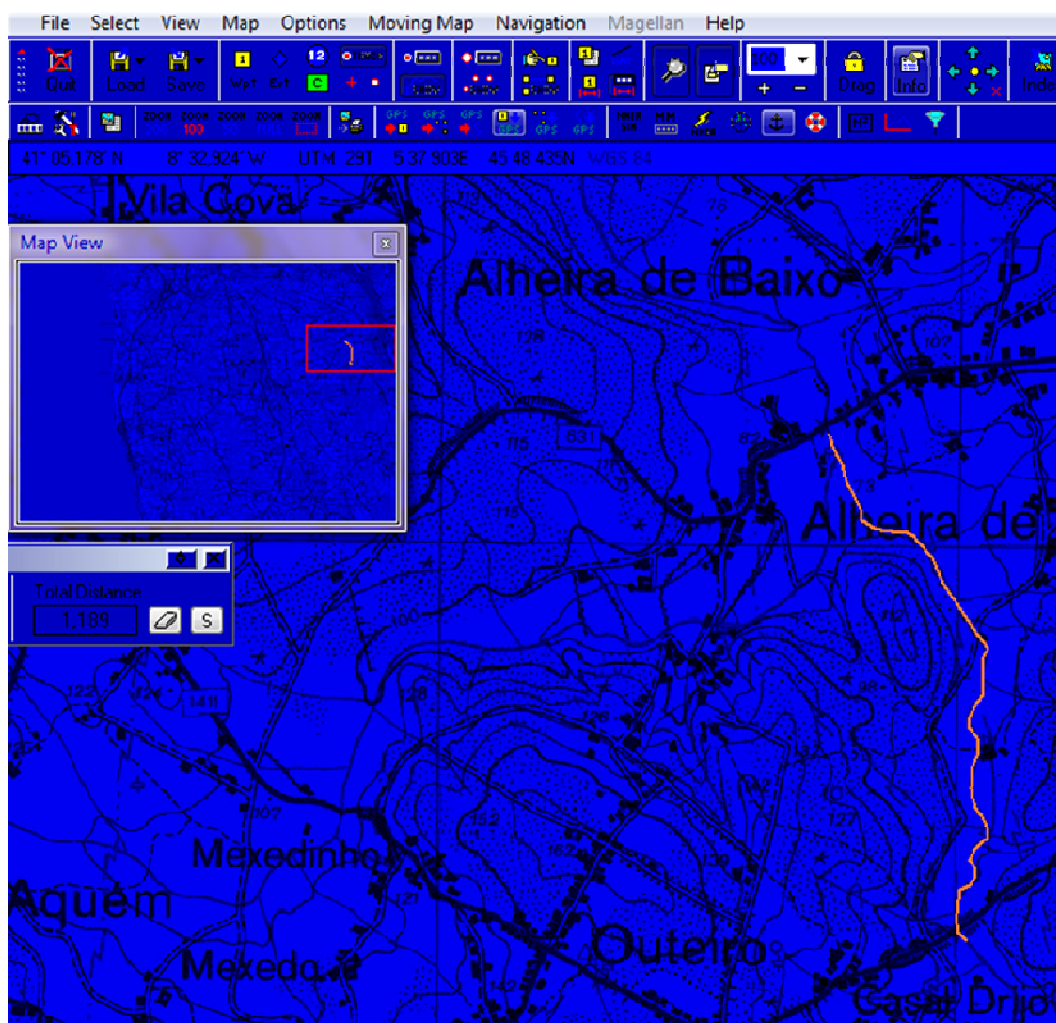


Figura 24 – Excerto de mapa do OziExplorer, opção em *night vision*, onde é perceptível o troço correspondente entre a injeção em Casal Drijo e a Estação 1 no Pontão d' Alheira.

Na figura 25 é possível constatar um local de recolha de amostras referente à estação 1 – Pontão d'Alheira e na figura 26 a estação 1, Ponte de Menesas, após a injeção no Parque Biológico.

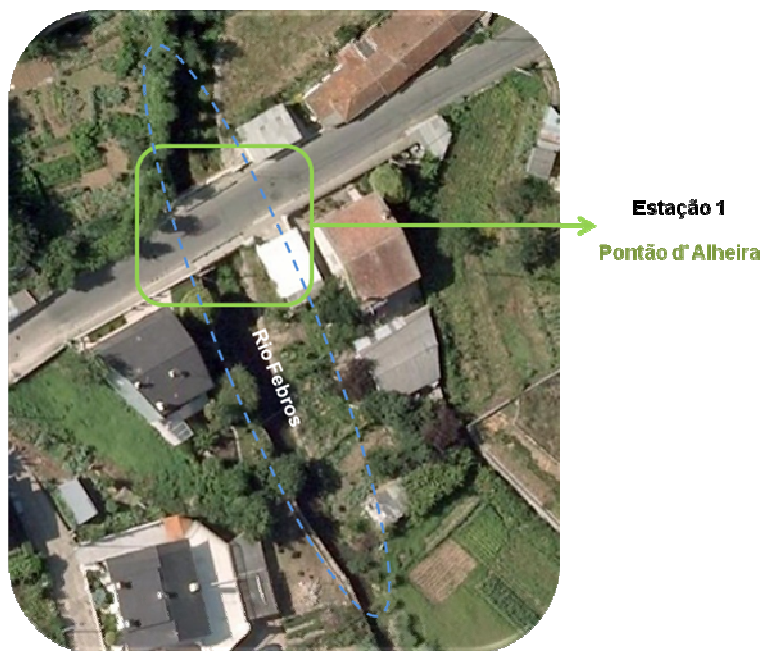


Figura 25 – Visualização de um ponto de análise de amostras do Rio Febros, na ponte da Rua d'Alheira, Vila Nova de Gaia, através do Google Earth, a uma altitude de 109 m, não sendo a imagem alterada desde 26 de Junho de 2007.

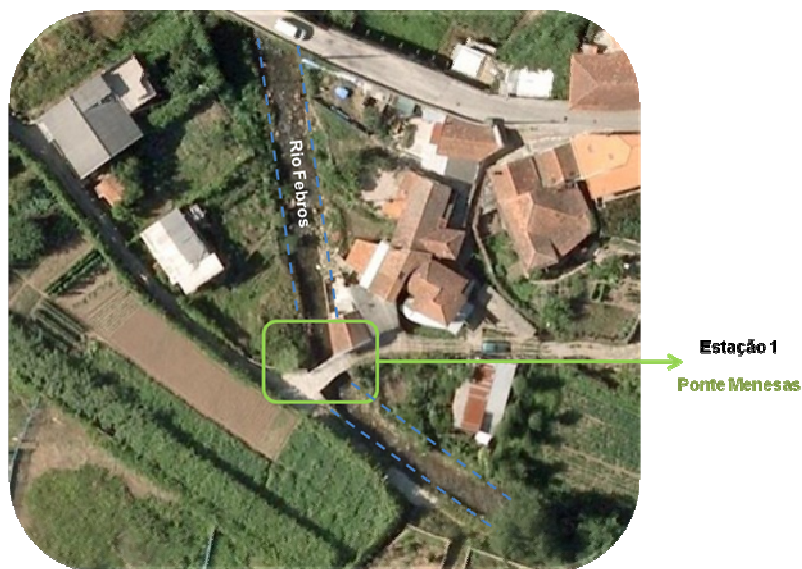


Figura 26 – Visualização de um ponto de análise de amostras do Rio Febros, na ponte de Menesas, Vila Nova de Gaia, através do Google Earth, a uma altitude de 75 m, não sendo a imagem alterada desde 26 de Junho de 2007.

#### 4.4- Determinação do volume de rodamina WT a injectar

Tal como mencionado anteriormente, é necessário conhecer algumas características do rio antes de se executar qualquer trabalho no terreno. A determinação do volume de rodamina WT a injectar, segundo Kilpatrick 1970, é determinado pela seguinte expressão:

$$V_s = 3,4 \cdot 10^{-4} \times \left( \frac{Q_m L}{v} \right)^{0,94} \times C_p \quad [33]$$

Onde,

$V_s$  – Volume de solução de Rodamina WT a 20% a descarregar (ft<sup>3</sup>);

$Q_m$  – Caudal máximo do rio no troço escolhido para a descarga (ft<sup>3</sup>/s);

$L$  – Distância entre o ponto de injeção e estações de monitorização (milhas);

$v$  – velocidade de escoamento do rio (ft/s);

$C_p$  – Concentração máxima a atingir ao fim da distância  $L$  (ppb).

É de ressaltar, que a concentração  $C_p$  é sempre 10 ppb dado que segundo a bibliografia consultada, esta será a concentração ideal de modo a assegurar que a vida aquática e humana que por forças ancestrais utilizam a água para outros fins.

Assim sendo, e de acordo com os locais de injeção, segue-se um exemplo de cálculo, efectuado no Parque Biológico de Gaia, no dia 5 de Novembro de 2009.

$$v_{\text{medida}} = 0,79 \text{ m/s};$$

$$A_{\text{secção}} = 0,64 \text{ m}^2;$$

$$Q_m = 264,3 \text{ L/s};$$

$$L = 1120 \text{ m};$$

$$C_p = 10 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Substituindo os dados na equação [33] e rearranjando a mesma em dimensões consistentes obtém um volume de 14,7 mL. Para efeitos de medição do mesmo, este foi aproximado a 20 mL de solução de rodamina WT a 20% a injectar. Este volume foi diluído em cerca de 5L de água do rio dadas as características adsorptivas da substância facilitando assim a sua descarga.

Este procedimento foi igualmente adoptado em Casal Drijo, sendo que os volumes obtidos e aproximados foram 54 e 40 mL nas duas campanhas executadas neste local.

#### 4.5 - Determinação da concentração de Rodamina WT no Febros

A utilização de um fluorímetro portátil é um instrumento essencial e pratico na determinação da concentração de qualquer corante fluorescente presente num curso de água. É uma ajuda valiosa sob o ponto de vista de poupança de tempo de análise mas, acima de tudo, na medida em que a concentração é obtida em tempo real pelo que permite aos utilizadores saber em que circunstâncias se encontram. Ou seja, ao fim de um período de tempo e de uma dada distância após a injeção, é na primeira estação que se fazem as primeiras amostragens. Aqui é o ponto fulcral para efectivamente se poder afirmar se a nuvem de marcador já atingiu este ponto, ficando a experiência incompleta, ou se ainda não atingiu, facto que permite monitorizar em pequenos períodos de tempo a concentração na água.

A detecção sensorial é completamente impossível dado que a olho nú apenas se conseguem distinguir dois momentos: o momento em que o corante ainda não passou pela estação e se passou encontra-se em concentrações diminutas pelo que não existe qualquer tonalidade na água, ou então, a concentração do corante atinge o máximo e aqui é possível ver a cor vermelha do mesmo.

As concentrações obtidas são representadas graficamente em função do tempo de passagem ou de viagem para cada estação. A figura 28 mostra o fluorímetro a efectuar uma medição.



Figura 27 – Leitura de uma amostra de água, onde é possível observar que na escala x100 e x10 é possível ler cerca de 0,46 ppb.

A figura 28 pretende servir de um exemplo real, decorrido neste trabalho, da obtenção da concentração, a sua representação gráfica e a coloração da água em dois momentos distintos, na estação 2 após a injeção em Casal Drijo.

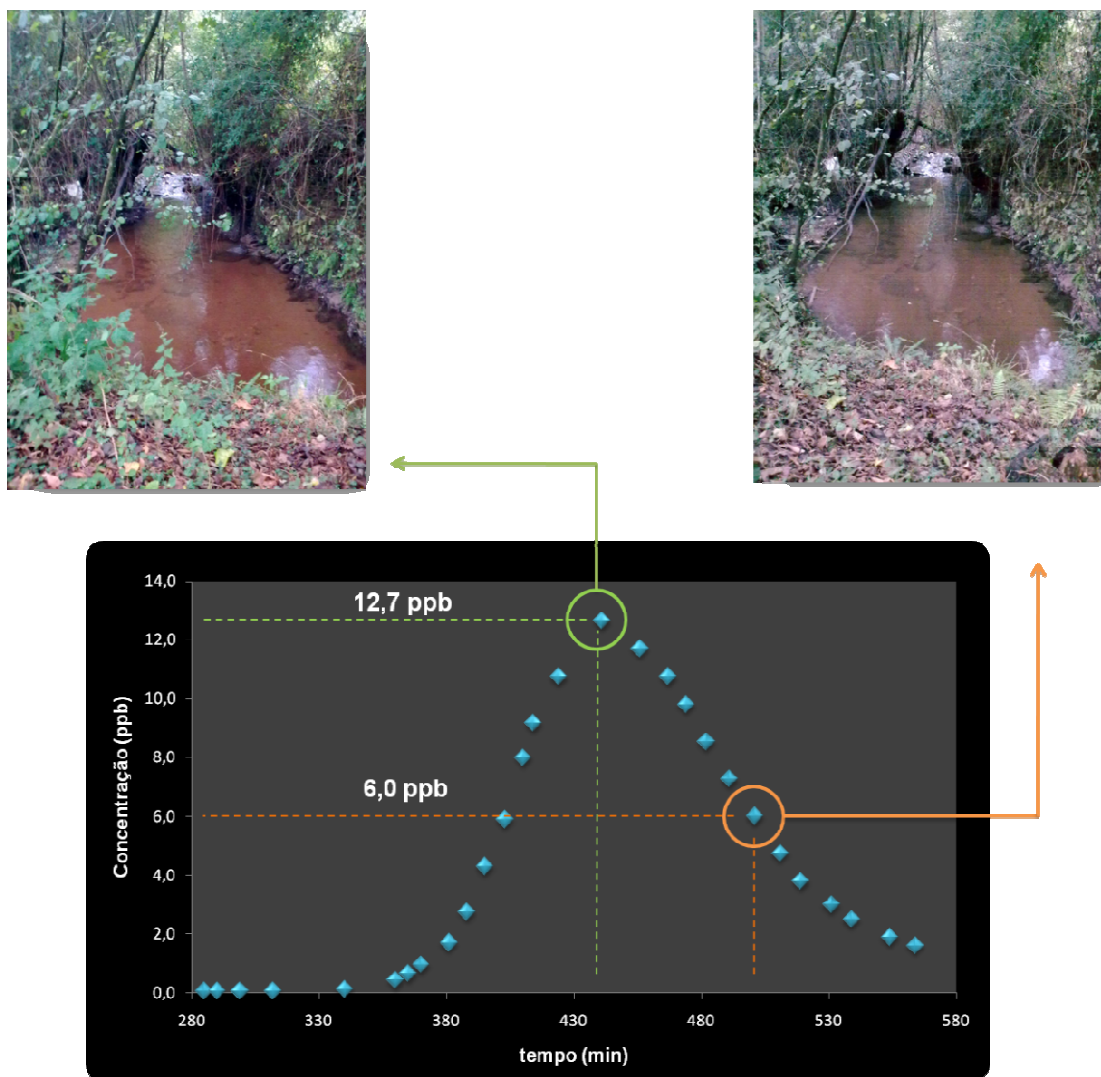


Figura 28 – Curva da concentração em função do tempo, representada graficamente, onde se salientam dois pontos de exemplo, com concentrações de 12,7 e 6, ao fim de 441 e 501 minutos respectivamente após a injeção. Medições efectuadas a 23 de Outubro de 2009 no local dos pinheiros em Pedroso, Vila Nova de Gaia.



Portanto, este procedimento foi efectuado para todas as estações de monitorização estipuladas, quatro no total, sendo distribuídas igualmente pelos dois pontos de injeção. Esta é apenas um exemplo de obtenção da curva, estando as restantes em anexo.

Desde já serve a conclusão de que o ensaio não foi seguido até ao final, ou seja, o último valor obtido não corresponde à linha de base dos primeiros pontos na zona esquerda da curva. Tal apenas se sucedeu dado que esta zona de recolha se situa no meio de uma vasta plantação de pinheiros e zona de mato e que na hora de finalização a luz era já inexistente.

Em comparação com o ensaio anterior, segue-se outro exemplo, na estação 2 após a descarga no Parque Biológico de Gaia, a 5 de Novembro de 2009.

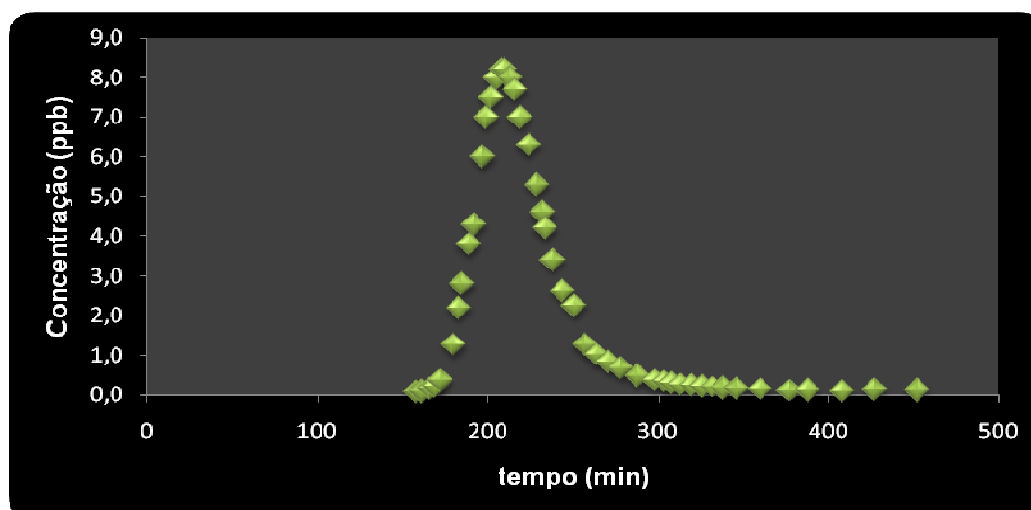


Figura 29 – Gráfico representativo da concentração em função do tempo na ponte da Rua das Giestas em Avintes, Vila Nova de Gaia.

Este ensaio foi executado até ao momento em que se verificou que as concentrações de rodamina WT eram nulas e se encontravam com valores muito próximos da linha de base.

#### **4.6 - Determinação do coeficiente de dispersão longitudinal e da velocidade pelo método dos momentos.**

A determinação destes dois parâmetros resulta de um método muito simples, que é aplicado entre pelo menos duas estações de monitorização após a injeção. A aplicação directa das expressões mencionadas anteriormente permite chegar facilmente a uma estimativa da velocidade e do coeficiente de dispersão longitudinal.

#### **4.7 - Determinação do coeficiente de dispersão longitudinal e da velocidade pelo modelo ADE.**

A determinação do coeficiente de dispersão longitudinal e da velocidade do Febros através deste método consiste no ajuste da solução analítica do modelo aos resultados experimentais obtidos no terreno.

É através da ferramenta *Solver* do Excel, que se obterá o valor de U e D. Recorre-se à função SOMARQUAD () ou SUMSQ () para determinar o somatório dos quadrados dos resíduos entre os valores da concentração obtida pela expressão e a concentração experimental, minimizá-la por alteração dos parâmetros a ajustar, que neste caso é a velocidade e o coeficiente de dispersão longitudinal.

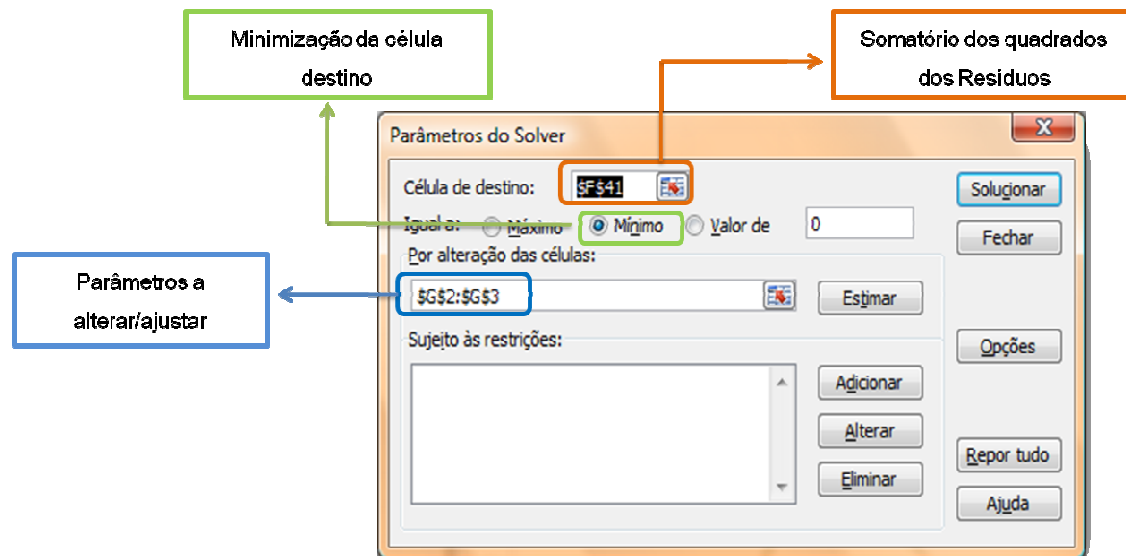


Figura 30 – Aplicação da ferramenta Solver do Excel para ajustar o modelo ADE aos parâmetros.

Dado que a ferramenta Solver se baseia num método Quasi-Newton com a avaliação numérica das derivadas da função objectivo, foram escolhidas as alternativas assinaladas nas opções da ferramenta.

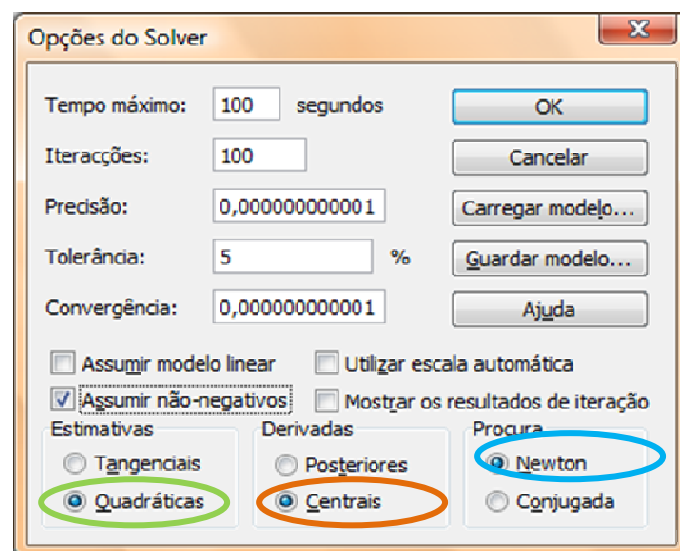


Figura 31 – Escolha das propriedades nas opções do Solver.



As curvas de ajuste do modelo ADE para as restantes estações encontram-se mais à frente onde serão comparadas com as curvas obtidas pelo modelo TS.

#### 4.8 - Determinação do coeficiente de dispersão longitudinal e da velocidade pelo modelo TS.

Neste modelo, existem quatro parâmetros a serem efectivamente ajustados, sendo eles a  $U$ ,  $D$ ,  $\tau$  e  $X$ . O modo de ajuste é o mesmo que no modelo ADE, embora os passos de cálculo intermédios da concentração através da expressão sejam muito mais morosos e complexos como se poderá consultar nos anexos.

Através do *Solver* o ajuste é obtido, alterando-se apenas os parâmetros para quatro células distintas.

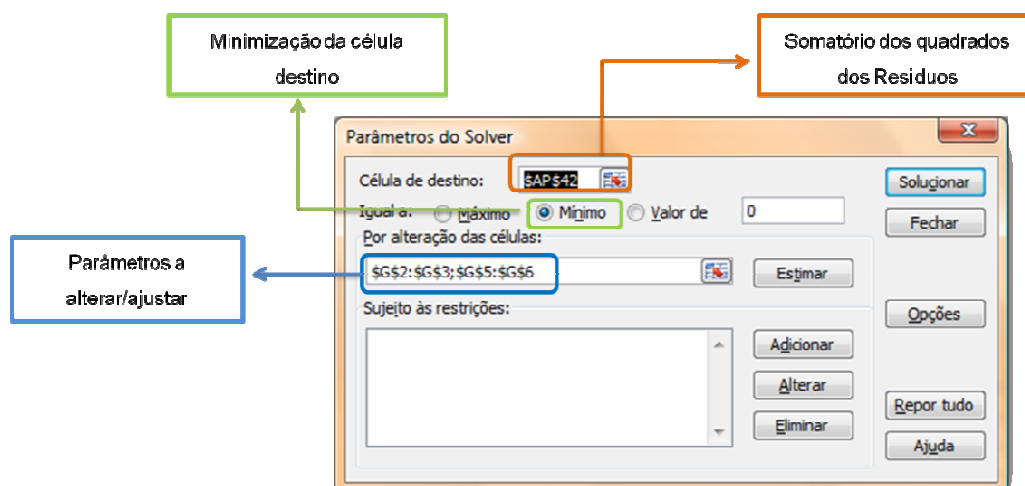


Figura 32 – Aplicação da ferramenta Solver do Excel para ajustar o modelo TS aos parâmetros.

As curvas de ajuste do modelo TS para as restantes estações encontram-se mais à frente onde serão comparadas com as curvas obtidas pelo modelo ADE.

---

## **CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 5.1 - Comparação de Resultados

A comparação de resultados tem por base a interpretação conjunta dos gráficos representativos do ajuste aos pontos experimentais quer pelo modelo ADE quer pelo modelo TS, assim como os respectivos valores dos parâmetros inerentes a cada um dos modelos. De salientar, que no método dos momentos não existe uma representação gráfica, e que será discutido no final das duas estações, pois este não pode ser aplicado individualmente.

### Estação 1:

#### **Pontão d' Alheira a 1100 m de Casal Drijo – 23 de Outubro de 2009**

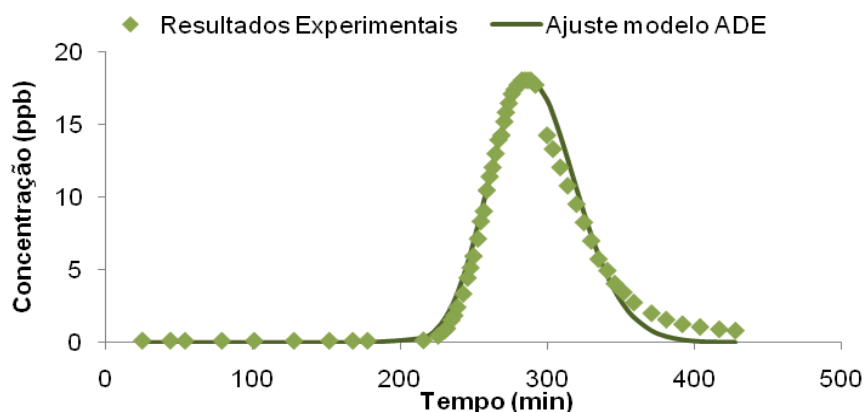


Figura 33 – Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo ADE no Pontão d' Alheira.

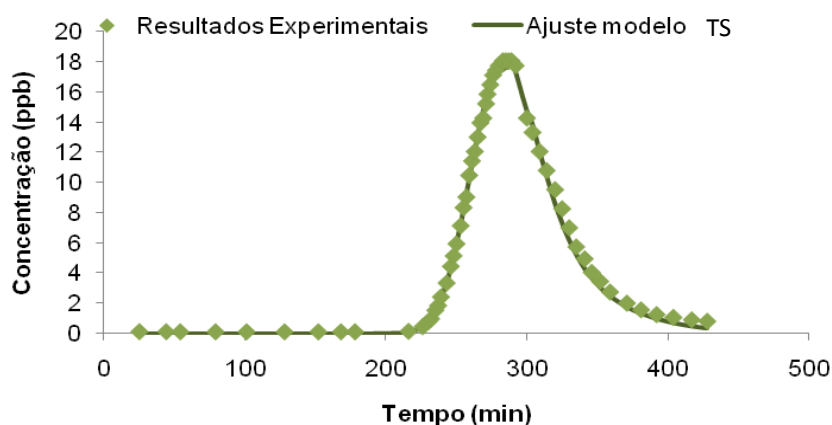


Figura 34 – Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo TS no Pontão d' Alheira.

Tabela 2 – Comparação dos diferentes parâmetros pelos modelos ADE e TS e respectivos valores do somatório dos quadrados dos resíduos, SQR, na estação 1.

Parâmetros	U (m/s)	D (m <sup>2</sup> /s)	y*	τ (s)	X	SQR
ADE	0,0633	0,3622	0,7477	–	–	42,555
TS	0,0652	0,2339	0,7696	31865,24	4,335	5,442

\* Obtido a partir do produto da área abaixo da curva da concentração pela velocidade U.

Da comparação gráfica é evidente o ajuste quase perfeito ao modelo TS relativamente ao ADE e que se reflecte nos valores do somatório dos quadrados dos resíduos, SQR, que se apresentam na tabela 2.

Este facto ocorre porque, de forma directa, se ajustam quatro parâmetros no modelo TS enquanto que no modelo ADE se ajustam apenas dois. Assim, o modelo TS revela-se um modelo mais robusto na medida que denota uma grande evolução relativamente ao modelo "clássico", modelo este que apenas entra em linha de conta com o parâmetro de dispersão, ao contrário do modelo TS que contabiliza a existência de volumes estagnados ao longo do troço do rio. Esta explicação é válida para qualquer ajuste em qualquer estação de monitorização como se verá mais à frente.

É possível aferir que os valores obtidos quer para a velocidade quer para o coeficiente de dispersão longitudinal bem como para a fracção de rodamina WT "injectada" que efectivamente chega a esta estação, se encontram dentro da mesma ordem de grandeza, embora o coeficiente de dispersão vê o seu valor diminuído em cerca de 35%. Tal resultado se deve ao facto de que no modelo ADE o coeficiente de dispersão tem que contabilizar não só a dispersão devida aos perfis de velocidade que se desenvolvem transversalmente ao escoamento mas, também, devido à retenção de "alguma" matéria por força da existência de zonas estagnadas que aumentam o tempo médio de residência.

O melhor ajuste, como foi observado, é referente ao modelo TS, em que a esta estação de monitorização, chegaram 76,96% da Rodamina WT injectada, a uma velocidade de escoamento de 0,0652 m/s com um coeficiente de dispersão longitudinal de 0,2339 m<sup>2</sup>/s para o troço do rio em questão e para as condições hidrogeométricas à data em que foi realizada a experiência.

## Estação 2:

### **Pinheiral a 1950 m de Casal Drijo – 23 de Outubro de 2009**

De igual modo, os resultados dos ajustes obtidos para esta estação encontram-se representados nas figuras seguintes.

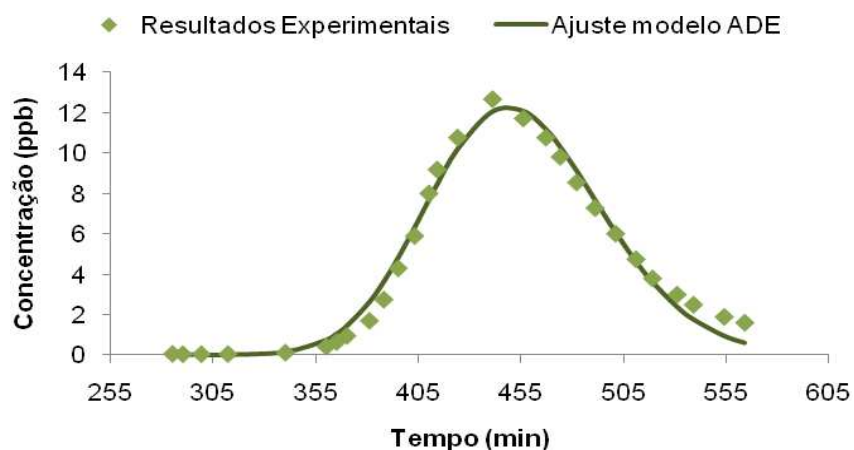


Figura 35 – Gráfico representativo da concentração de rodamin WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo ADE no Pinheiral.

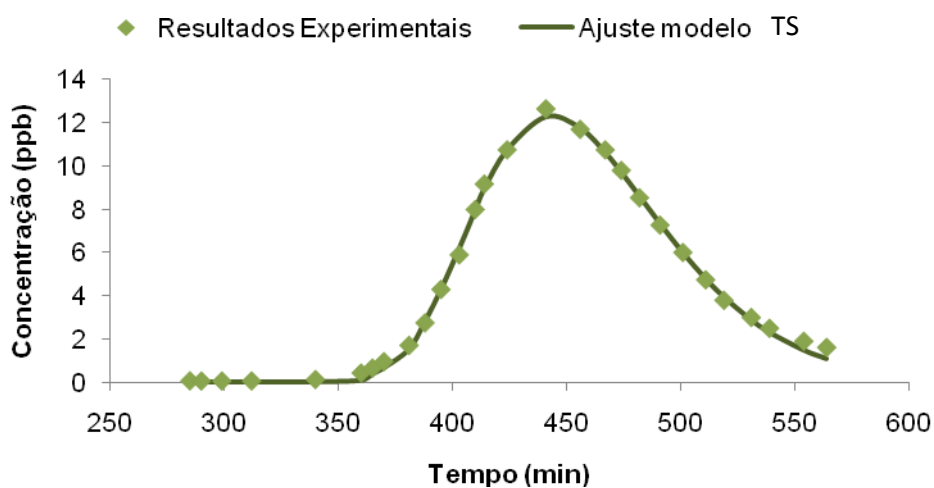


Figura 36 – Gráfico representativo da concentração de rodamin WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo TS no Pinheiral.

Tabela 3 – Comparação dos diferentes parâmetros pelos modelos ADE e TS e respectivos valores do somatório dos quadrados dos resíduos, SQR, na estação 2.

Parâmetros	U (m/s)	D (m <sup>2</sup> /s)	y*	$\tau$ (s)	X	SQR
ADE	0,0684	0,5468	0,7766	-	-	7,758
TS	0,0775	0,1618	0,8805	5091,43	2,559	1,228

\* Obtido a partir do produto da área abaixo da curva da concentração pela velocidade U.

Mais uma vez, o melhor ajuste é definitivamente o obtido pelo modelo TS. Esta afirmação é facilmente confirmada por observação das representações gráficas anteriores. No entanto, este ajuste poderia ser melhor se, em boa verdade, a cauda de pontos experimentais à direita do pico se tivesse prolongado, levando o ensaio até atingir a linha de base inicial. De qualquer forma, a esta estação chegaram 88,05% da rodamina WT injectada em Casal Drijo, sendo a velocidade de escoamento de 0,0775 m/s e o coeficiente de dispersão longitudinal de 0,1618 m<sup>2</sup>/s. Com a aplicação deste modelo, o somatório dos quadrados dos resíduos diminuiu cerca de 84% relativamente ao obtido pelo modelo ADE.

Na tabela seguinte, compara-se os resultados obtidos pelos dois modelos para as duas estações, de forma a poder explicar algumas diferenças existentes.

Tabela 4 – Quadro comparativo de valores pelos dois modelos, ADE e TS, nas duas estações de monitorização 1 e 2.

Modelo	Parâmetros	Estação 1 - Pontão d 'Alheira	Estação 2 - Pinheiral
ADE	U (m/s)	0,0633	0,0684
	D (m <sup>2</sup> /s)	0,3622	0,5468
	y	0,7477	0,7766
TS	U (m/s)	0,0652	0,0775
	D (m <sup>2</sup> /s)	0,2339	0,1618
	y	0,7696	0,8805
	$\tau$ (s)	31865,24	5091,43
	X	4,335	2,559

É possível constatar que a fracção de rodamina WT que chega à Estação 2 é superior à obtida na Estação 1 pelos dois modelos. Na realidade tal é impossível, o que demonstra aqui alguma debilidade nos ajustes e que tanto pode ser devido aos modelos utilizados como ao número insuficiente de amostras recolhidas, sobretudo na estação 2. Tanto no modelo ADE como no TS, a fracção é obtida por ajuste indirecto.

Dado que esta é determinada a partir da área abaixo da curva da concentração em função do tempo e multiplicada pela velocidade, o seu valor vem alterado por força da alteração do valor da velocidade que é um parâmetro de ajuste. Em boa verdade, eventualmente, poder-se-ia não considerar a velocidade como um parâmetro de ajuste o que não afectaria o valor da fracção mas que comprometeria a qualidade de ajuste.

Esta alternativa de análise apenas é possível se se acompanhar a velocidade do rio em diversas secções, que deverão possuir as mesmas características.

Dada a irregularidade do rio Febros e os constantes desvios e entradas de água é verosímil o ajuste da velocidade do rio, mesmo que tal se traduza num aumento da fracção injectada com a distância ao ponto de descarga mas que é justificada por tal situação.

Outro ponto a salientar, é o tempo médio de passagem das moléculas de rodamina WT nas zonas estagnadas do rio para o centro da secção de escoamento que diverge nas duas estações. Este tempo deveria ser menor na estação 1 do que na estação 2 pois nesta última o volume de zonas estagnadas deverá ser superior. No método TS, é necessário algum cuidado quanto às condições iniciais implementadas para a aplicação do suplemento solver do Excel. Neste método de optimização nem sempre as condições iniciais convergem para o óptimo global. Quer isto dizer que a variabilidade das condições iniciais aponta para óptimos locais pelo que é necessário efectuar várias iterações até obter o melhor dos SQR. Assim sendo, deve-se recorrer a várias estimativas iniciais até se obter o menor valor para o somatório dos quadrados dos resíduos. Perante o menor valor obtido deve-se considerar o modelo perfeitamente ajustado.

Quanto ao método dos momentos é de realçar que se trata de um método puramente estimativo e grosseiro que apenas nos indica os valores para a velocidade e para o coeficiente de dispersão longitudinal a ter em consideração no rio numa fase inicial do estudo. Dado que é um método simples, qualquer trabalho a realizar na área em que este se insere, não deve ser aplicado em exclusivo mas apenas como uma forma de indicar ordens de grandeza para  $u$  e  $D$ . Este método necessita de dois locais de monitorização, apresentando neste caso um valor de velocidade de 0,089 m/s e de 0,289 m<sup>2</sup>/s para o coeficiente de dispersão longitudinal. Estas previsões obtidas por um largo excesso relativamente aos valores obtidos a partir de modelos mais rigorosos confirmam o que foi dito anteriormente.

### Estação 1:

#### **Menasas a 1120 m do Parque Biológico – 5 de Novembro de 2009**

Quanto a esta estação de monitorização, localizada a aproximadamente 1100 metros a jusante do Parque Biológico de Gaia, seguiu-se o mesmo procedimento anterior tendo-se obtido os resultados que se apresentam em seguida.

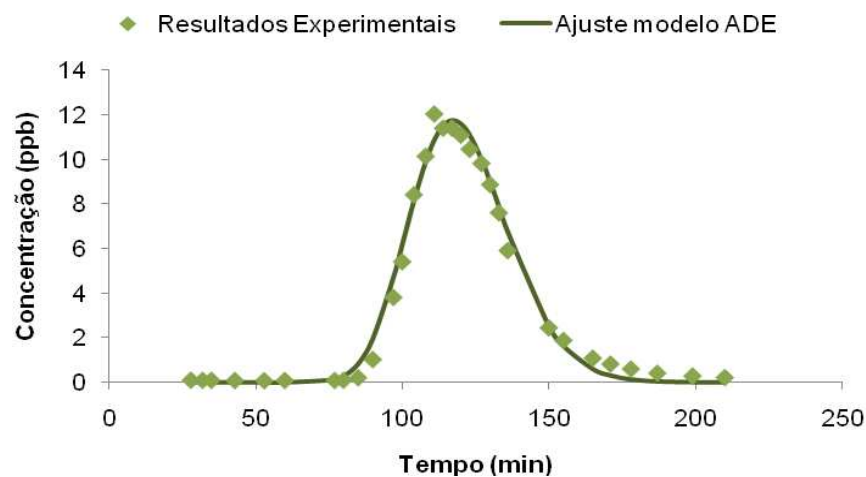


Figura 37 - Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo ADE em Menesas.

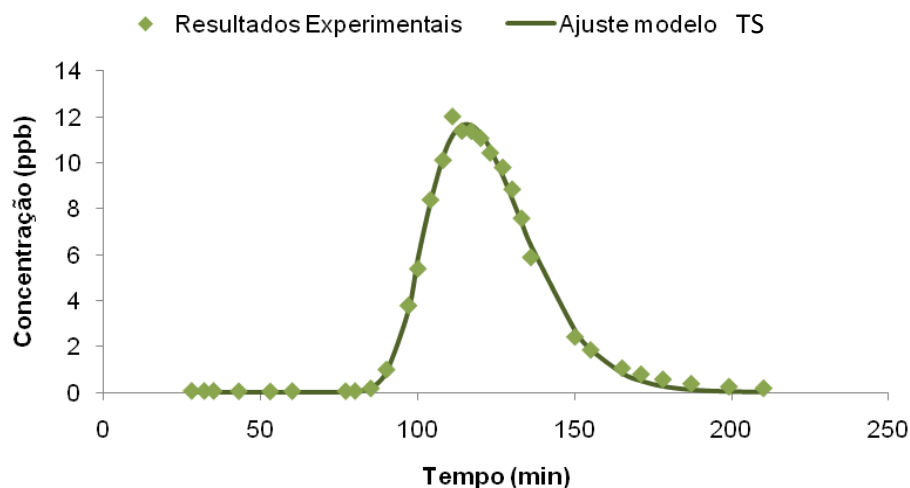


Figura 38 - Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo TS em Menesas.



Tabela 5 - Comparação dos diferentes parâmetros pelos modelos ADE e TS e respectivos valores do somatório dos quadrados dos resíduos, SQR, na estação 1.

Parâmetros	U (m/s)	D (m <sup>2</sup> /s)	y *	$\tau$ (s)	X	SQR
ADE	0,1548	1,6832	0,6007	-	-	7,005
TS	0,1891	0,5057	0,7341	1167,07	2,003	2,306

\* Obtido a partir do produto da área abaixo da curva da concentração pela velocidade U.

Confirma-se mais uma vez que, efectivamente, o modelo TS ajusta muito bem os resultados experimentais conseguindo representar de uma forma fiel aquilo que se passa na realidade. Consegue-se reduzir o somatório do quadrado dos resíduos em 67% em comparação com o modelo ADE. A maior diferença a salientar nos dois modelos reside na diferença dos valores do coeficiente de dispersão longitudinal que é explicada pela discriminação dos efeitos de dispersão e de zonas estagnadas contempladas no modelo TS ao contrário do que acontece no modelo ADE. Assim, é espectável que este coeficiente seja maior no modelo ADE já que um único parâmetro,  $D$ , tem que explicar toda a largura do pico. A nível gráfico as diferenças não são tão facilmente observáveis, embora a cauda à direita esteja mais bem ajustada no gráfico da figura 39 como seria de esperar.

## Estação 2:

### **Giestas a 2120 m do Parque Biológico – 5 de Novembro de 2009**

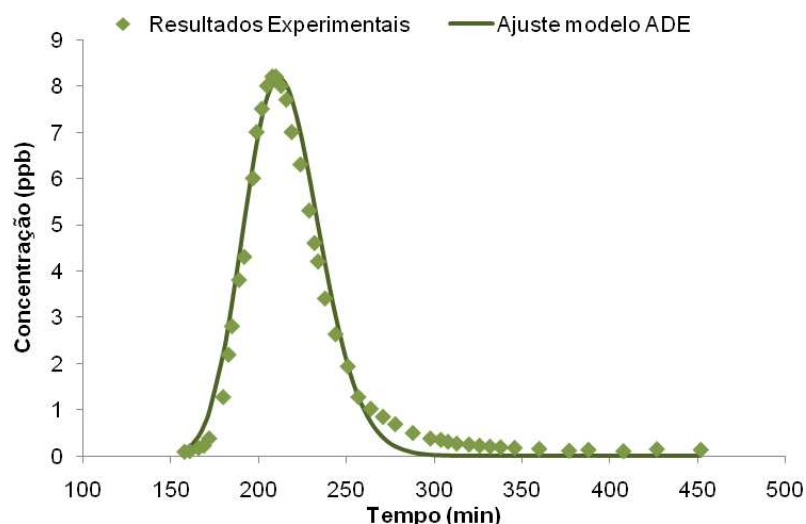


Figura 39 - Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo ADE na Giesta.

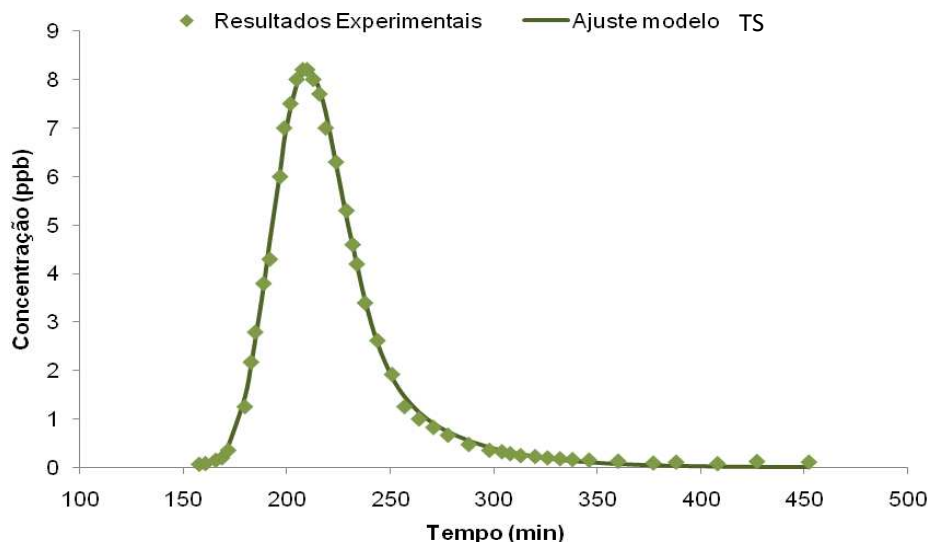


Figura 40 - Gráfico representativo da concentração de rodamina WT em função do tempo com o ajuste pelo modelo TS na Giesta.

Tabela 6 - Comparação dos diferentes parâmetros pelos modelos ADE e TS e respectivos valores do somatório dos quadrados dos resíduos, SQR, na estação 2.

Parâmetros	U (m/s)	D (m <sup>2</sup> /s)	y*	τ(s)	X	SQR
ADE	0,1645	1,7504	0,5710	-	-	8,493
TS	0,1676	1,1320	0,5819	30173,22	4,180	0,596

\* Obtido a partir do produto da área abaixo da curva da concentração pela velocidade U.

É nesta estação de monitorização que se consegue o melhor ajuste de todos os ensaios pelo modelo TS. Obteve-se um ajuste perfeito, com qualidade comprovada pelo somatório dos quadrados dos resíduos inferior em 93% ao obtido pelo modelo ADE. A curva de ajuste acompanha a curva experimental inclusivé na zona de cauda à direita do pico. Em termos da velocidade pode-se verificar na tabela 6 que os valores obtidos pelos dois modelos são muito próximos, o mesmo não acontecendo aos valores do coeficiente de dispersão longitudinal que é inferior no modelo TS e que já foi, anteriormente, explicado.

Segue-se agora a uma análise comparativa de parâmetros e modelos entre as duas estações após a “injecção” efectuada no Parque Biológico de Gaia.

Tabela 7 – Quadro comparativo de valores pelos dois modelos, ADE e TS, nas duas estações de monitorização 1 e 2.

Modelo	Parâmetros	Estação 1 - Menesas	Estação 2 - Giestas
<b>ADE</b>	U (m/s)	0,1548	0,1645
	D (m <sup>2</sup> /s)	1,6832	1,7504
	$\gamma$	0,6007	0,5710
<b>TS</b>	U (m/s)	0,1891	0,1676
	D (m <sup>2</sup> /s)	0,5057	1,1320
	$\gamma$	0,7341	0,5819
	$\tau$ (s)	1167,07	30173,22
	$X$	2,0030	4,1801

Relacionando as duas estações, o valor de  $\tau$  é francamente superior nas Giestas do que em Menesas, o que pode ser explicado pelo aumento de zonas estagnadas que entretanto o rio acumulou entre Menesas e Giestas.

Relativamente ao coeficiente de dispersão, verifica-se que pelo ajuste ao modelo TS o seu valor é sempre menor em ambas as estações de acordo com o explicado anteriormente. Quanto à velocidade, existe sempre um aumento do valor estimado pelo modelo TS o que se compreende pelo facto de que a curva ajustada pelo modelo ADE ter que “empurrar” o pico para mais tarde na tentativa de ajustar melhor a cauda à direita. Neste sentido parece que a estimativa de  $u$  obtida pelo modelo TS será mais credível pois o seu máximo acompanha muito de perto o máximo experimental conforme se pode ver nas figuras 39 e 41.

Quanto ao método dos momentos, o valor estimado para a velocidade é de 0,162 m/s e para o coeficiente de dispersão longitudinal de 9,769 m<sup>2</sup>/s. Ao nível da velocidade a previsão por aplicação deste método não se afasta muito da realidade, embora, no caso do coeficiente de dispersão longitudinal o valor é demasiado excessivo e desajustado à realidade, confirmando que se trata de apenas uma previsão entre dois locais de um rio que por si só possuem características diferentes contribuindo de certa forma para tal discordância. Duas causas podem ser apontadas para este desfasamento entre as estimativas dos parâmetros por ajuste aos modelos e o método dos momentos. Para se aplicar este último método de forma fiável é preciso que os picos sejam aproximadamente simétricos (“gaussianos”) e que se obedeça à hipótese da mancha congelada que consiste na hipótese de que durante o tempo em que a mancha atravessa o local de monitorização a sua largura se mantém constante. De facto, nenhuma das duas hipóteses se verifica.

Em síntese, as figuras em baixo indicadas comparam as curvas de concentração das estações de monitorização e respectivos ajustes pelos modelos ADE e TS.

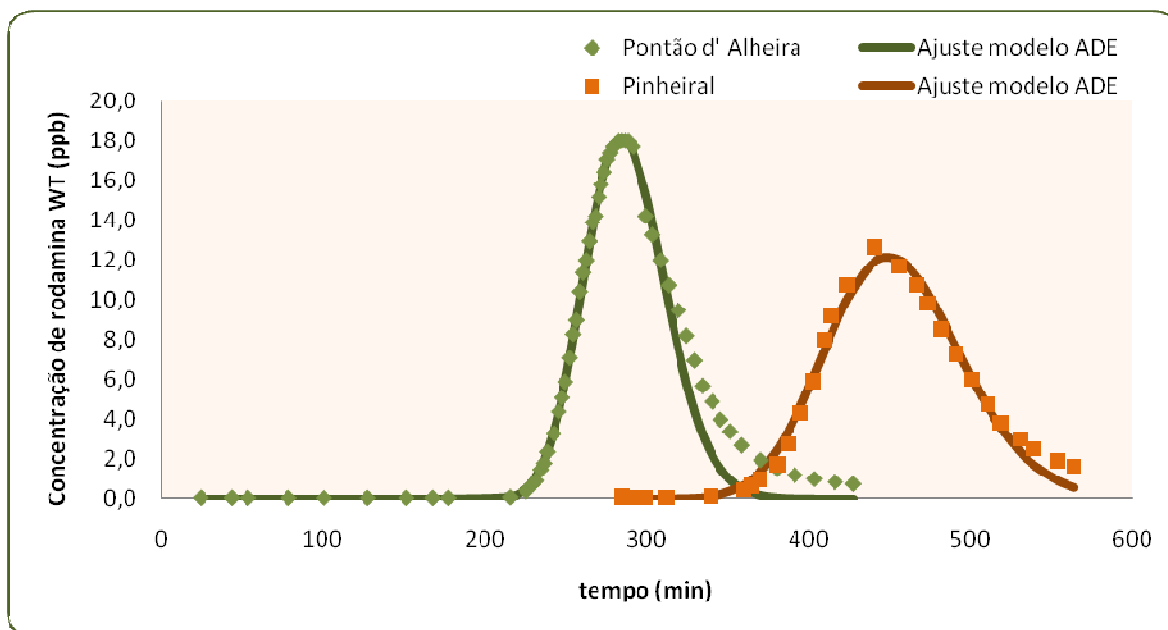


Figura 41 – Representação gráfica das curvas de concentração para as duas estações e respectivos ajustes pelo modelo ADE, após a injeção no Casal Drijo.

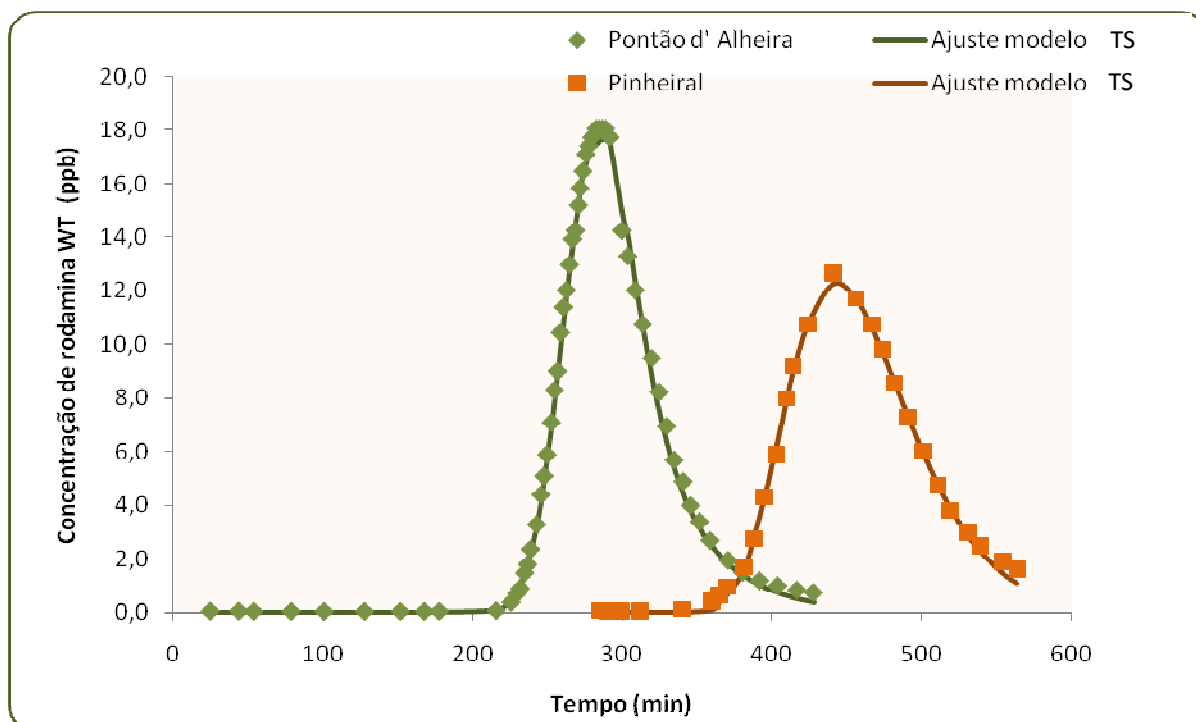


Figura 42 – Representação gráfica das curvas de concentração para as duas estações e respectivos ajustes pelo modelo TS após a injeção no Casal Drijo.

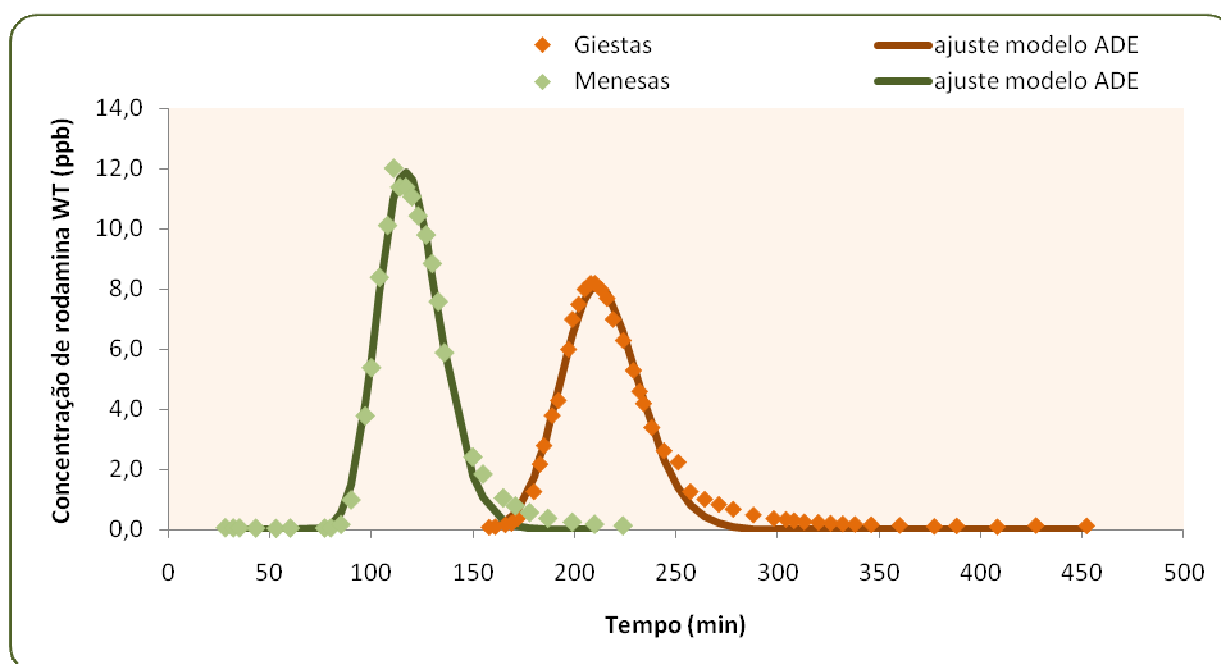


Figura 43 – Representação gráfica das curvas de concentração para as duas estações e respectivos ajustes pelo modelo ADE após injeção no Parque Biológico de Gaia.

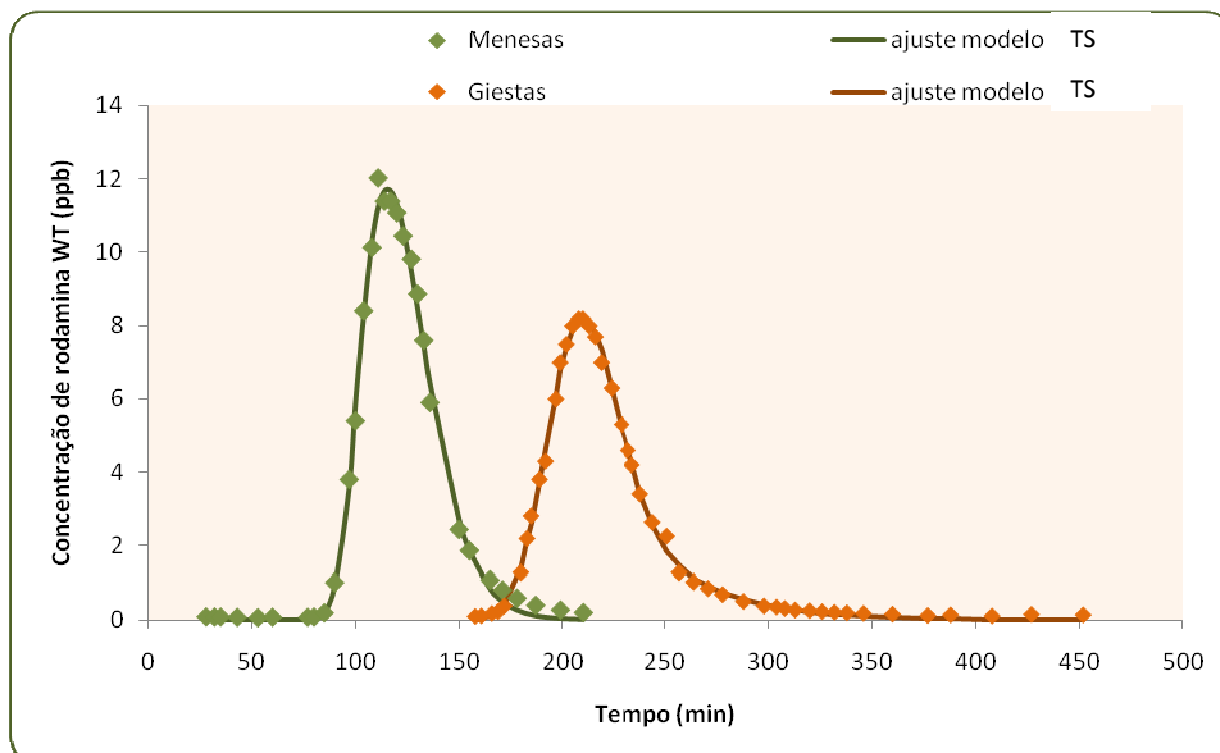


Figura 44 – Representação gráfica das curvas de concentração para as duas estações e respectivos ajustes pelo modelo TS após a injeção no Parque Biológico de Gaia.

No dia 3 de Outubro de 2009 foi efectuada uma campanha que não foi contabilizada devido à extrema insuficiência de resultados. Esta campanha, embora tenha decorrido sob influência do Outono, possuiu características semelhantes às condições de estiagem. O tempo de chegada da nuvem desde a injeção até ao Pontão d' Alheira estava apontado para 22 horas sendo que a velocidade era de apenas 0,0142 m/s e o caudal de escoamento de 46 m<sup>3</sup>/h. Foi possível aferir que tais condições são as piores admissíveis para este tipo de estudos. Embora seja importante a sua concretização, no período de tempo em que este trabalho decorreu foi completamente impossível.

No entanto, foi traçado um perfil de concentrações como se pode observar na figura em baixo.

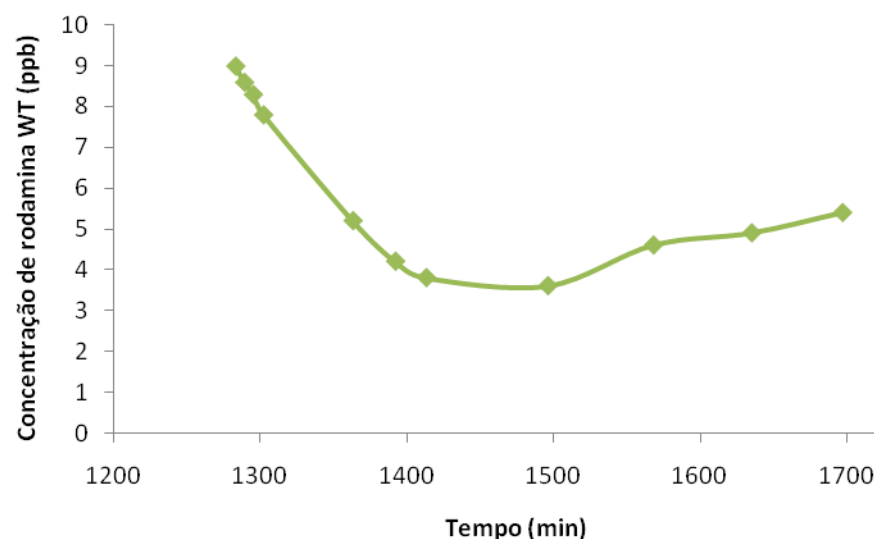


Figura 45 – Curva da concentração de rodamina WT ao longo do tempo no Pontão d' Alheira.

Verifica-se que, numa situação real, o pico foi atingido anteriormente, mas serve o presente gráfico para ostentar a aplicação importante do modelo TS. Existe uma variação à direita dos 1400 minutos que incrementa a existência de elevados volumes estagnados ao longo da distância entre Casal Drijo e o Pontão d' Alheira. Estes volumes ainda são mais notórios neste tipo de condições de estiagem, em que a velocidade é tão diminuta que dificulta a dispersão da nuvem de corante.

---

## **CAPITULO 6: CONCLUSÕES**

A aplicabilidade do método dos momentos e dos modelos unidimensionais ADE e TS ao estudo da dispersão longitudinal no rio Febros revelou-se nos primeiros dois casos insuficiente sendo que o modelo TS é aquele que melhor se aproxima das características evolutivas reais da concentração de uma substância conservativa como a rodamina WT ao longo do tempo. Por estes factos descritos torna-se manifestamente importante, a utilização deste modelo como ferramenta chave na implementação de sistemas de alerta visando a protecção ambiental dos cursos de água.

A rodamina WT foi escolhida com base nas suas propriedades físicas e químicas, cujo transporte e dispersão pretendem simular o comportamento real de uma descarga não controlada de um contaminante.

A escolha recaída sobre os modelos apresentados seguiu uma linha evolutória com acréscimo de complexidade. Enquanto o método dos momentos determina directamente o coeficiente de dispersão longitudinal assim como a velocidade de escoamento, o modelo ADE e TS não o conseguem efectivar. Uma determinação directa pressupõe hipóteses de simplificação, consumadas posteriormente nos resultados obtidos quando comparados com modelos indirectos. No modelo ADE considera-se a dispersão como uma resultante da não uniformidade dos perfis transversais de velocidade do rio. Por outro lado, em qualquer curso de água, e como foi visualmente constatado aquando das descargas, existem zonas de velocidade nula, denominadas zonas estagnadas, é peremptório assegurar que estes volumes “mortos” são contabilizados e incorporados num modelo. Assim, o modelo TS, ajusta melhor à curva de concentração em função do tempo, fixada a posição, acompanhando a cauda à direita do pico. Tal facto se deve não só à presença do fenómeno de dispersão resultante de um perfil de velocidades não uniforme mas também devido à existência de perfis nulos, em determinadas regiões, que atrasam moléculas de corante, posteriormente transferidas para o seio do rio.

O ajuste dos modelos aos resultados obtidos é efectivado por um método de optimização com determinadas limitações. Nem sempre as condições iniciais impostas conduzem ao melhor resultado (ótimo global) mas sim a um conjunto de valores de mínimos quadrados correspondentes a ótimos locais. Neste conjunto, dever-se-á efectuar várias iterações até convergir sempre para a melhor das soluções.

Verificou-se que na estação mais afastada do local de injeção o coeficiente de dispersão aumenta sempre, independentemente do modelo adoptado e que a velocidade aproximadamente constante. Tal constatação se poderá dever à omissão da existência de certos fenómenos que não são contabilizados nos modelos propostos neste trabalho.



Comparando as estações através dos dois modelos aplicados, é evidente que o modelo TS é aquele que melhor ajusta os resultados experimentais e o que introduz variações significativas nos valores dos demais parâmetros, em detrimento do modelo ADE.

Em todas as estações e nos dois modelos, o valor da velocidade mantém-se nos mesmos limites, isto é, no Pontão d' Alheira pelo modelo ADE obteve-se 0,0633 m/s contra 0,0652 m/s pelo TS, no Pinheiral e na mesma ordem, registou-se 0,0684 m/s e 0,0775 m/s, em Menesas 0,1548 m/s e 0,1891 m/s e por último, nas Giestas, obteve-se 0,1645 m/s e 0,1676 m/s. A maior divergência ocorre ao nível do coeficiente de dispersão longitudinal. Em todos os locais, a aplicação do modelo TS diminui o valor do coeficiente, como seria de esperar, confirmando os pressupostos descritos anteriormente. Ao nível dos outros dois parâmetros deste modelo, a diferença é notória entre as estações. Quanto ao tau, que representa o tempo que uma partícula de rodamina WT demora a passar do volume estagnado para a nuvem dispersada é superior na estação mais a montante do que a jusante o que não tem sentido lógico no encaixe do modelo. Acompanhando este enigma vêm os valores de qsi, que ao representar a área efectiva de zonas estagnadas deveria de aumentar consoante o afastamento ao ponto de descarga. Estas irregularidades podem estar relacionadas com o número reduzido de pontos na zona de cauda à direita da curva.

Quanto ao método dos momentos, já foi mencionado que é um método directo na determinação do coeficiente de dispersão longitudinal, considerando que a velocidade obtida assim como o próprio coeficiente são comuns às duas estações, representando por isso, valores “médios” ao longo da distância.

Não obstante, o sucesso dos resultados de ajuste só é possível com um devido acompanhamento da monitorização do Febros num período de tempo suficientemente longo de forma a obter-se o pico completo.

## **Sugestões para trabalhos futuros**

A caracterização deste rio ficará mais completa se o fenómeno do rearejamento for incorporado pelo que é a primeira das sugestões. Qualquer trabalho de campo apenas é bem sucedido se os meios operatórias assim o permitirem. Deverá para isso existir um conjunto de equipamentos necessários e imperativamente obrigatórios que permitam a execução das campanhas de amostragem.

Dado que, qualquer trabalho futuro, deverá apresentar questões inovadoras relativamente ao antecedente, sugiro que sejam utilizados softwares de obtenção de hidrogeometria de rios, que em certa parte, se podem aliar ao modelo TS e melhorar os resultados obtidos.

Deverão ser efectuadas mais campanhas em mais estações de monitorização, e eventualmente, se as condições climatéricas assim o permitirem, o percurso a pé pelo rio, observando os inúmeros açudes existentes e constantes desvios e entradas de linhas de água.

Das sugestões mais importantes, fica sob o ponto de vista da autora, a elaboração de sistema de alerta, em parceria com as entidades responsáveis com a gestão de recursos hídricos de modo a evitar as consequências geradas pelo acidente de 2008.

## Fontes bibliográficas

1. Boaventura, Rui A., Duarte, António S., Pinho, José L. e Vieira, José P. em *“Modelação da dispersão longitudinal em sistemas fluviais. Casos de estudo”*, 2003;
2. Caldas, F.B., *“Caracterização da situação ambiental de referência – Parque Biológico Municipal de Gaia e zona envolvente”*, relatório final, 1999;
3. Chapra, S.C., *“Surface Water Quality Modeling”*, McGraw-Hill, New York (EUA), 1997;
4. Chatwin, P.C. *“On the interpretation of some longitudinal dispersion experiments”*. Proceeding of the American Society of Civil Engineers, 1971;
5. Cobb, Ernest D., Kilpatrick, Frederick A. and Wilson, James F. em *“Fluorometric procedures for dye tracing”* de Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey from U.S. GEOLOGICAL SURVEY-revised in 1986;
6. Cobb, Ernest D., Kilpatrick, Frederick A. And Wilson, James F. em *“Measurement of discharge using tracers”* de Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey from U.S. GEOLOGICAL SURVEY;
7. Devens, Juliana A., em *“Quantificação do coeficiente de dispersão longitudinal em pequenos cursos d 'água naturais com o uso de traçador ambientalmente neutro”* de Universidade Federal de Ouro Preto;
8. Hubbard, E.F., Kilpatrick, F. A., and Wilson, J.F., *“Measurement of time of travel in streams by dye tracing”* de Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey from U.S. GEOLOGICAL SURVEY;
9. Lee, Karl K. em *“Stream Velocity and Dispersion Characteristics Determined by Dye-Tracer Studies on Selected Stream Reaches in the Willamette River Basin, Oregon”* from U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 1995;
10. Levenspiel, Octave., *“Chemical Reaction Engineering”*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley, 1998;

11. Ribeiro, Celso B. Melo em *“Sistema de alerta ambiental fundamentado em estudo teórico-experimental de transporte e dispersão de poluentes solúveis em cursos d’água”*, tese de mestrado da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais-Brasil de 2007;
12. MIT Open Course Ware, Transport Processes in the Environmental , lecture 5 and 8, in <http://ocw.mit.edu>, consultado pela última vez em 14 de Novembro de 2009;
13. P.M.Davis and T.C.Atkinson in *“Experimental results from the River Severn, U.K”* Chapter 1 from Longitudinal dispersion in natural channels on Hydrology and Earth System Sciences 2000;
14. P.M.Davis, T.C.Atkinson and T.M.L, Wigley in *“The roles of shear flow dispersion and dead zones in the River Severn, U.K.”* Chapter 2 from Longitudinal dispersion in natural channels on Hydrology and Earth System Sciences 2000;

## **APÊNDICE**

## A. Determinação da percentagem de decomposição da Rodamina WT

Considerando uma cinética de 1ª ordem em reactor fechado:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A \quad [33]$$

Segundo fontes bibliográficas, a constante cinética de verão da rodamina WT é de  $4,22 \cdot 10^{-2} \text{ dia}^{-1}$ . Assim sendo,

$$\frac{dC_A}{dt} = -4,22 \cdot 10^{-2} \cdot C_A \Leftrightarrow \frac{dC_A}{C_A} = -4,22 \cdot 10^{-2} dt \quad [34]$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1}{C_A} dC_A = -4,22 \cdot 10^{-2} \int_{t_0}^t dt \rightarrow \ln \left( \frac{C_A}{C_{A0}} \right) = -4,22 \cdot 10^{-2} t \rightarrow C_A = C_{A0} e^{-4,22 \cdot 10^{-2} t}$$

Se admitirmos  $t = 1 \text{ dia}$ ,

$$C_A = 0,9534 C_{A0} \quad [35]$$

De onde se retira que:

$$\begin{aligned} \% \text{ decomposição da rodamina WT} &= \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \times 100 \\ &= 4,7\% \end{aligned}$$

Isto significa que ao final de um dia apenas 4,7 % da rodamina WT se decompõe indicando assim que, efectivamente, a rodamina WT é uma substância conservativa.

## B. Determinação do caudal de escoamento e da área média de secção transversal ao mesmo.

No Casal Drijo, primeiro local de descarga do Rodamina WT no Febros, a 23 de Outubro de 2009, a área obtida bem como o caudal de escoamento encontram-se nas respectivas tabelas em baixo.

Tabela C<sub>1</sub> – Valor obtido da área de secção transversal ao escoamento.

Pontos	Distância entre pontos (m)	Profundidade (m)	Área (m <sup>2</sup> )
1	0,00	0,00	0,00
2	0,80	0,35	0,14
3	1,60	0,40	0,30
4	2,40	0,47	0,35
5	3,50	0,00	0,26
A total (m <sup>2</sup> )			<b>1,05</b>

Tabela C<sub>2</sub> – Valor obtido do caudal de escoamento.

Pontos	Distância entre pontos (m)	Área (m <sup>2</sup> )	u.A (m <sup>3</sup> /s)	Q parcela (m <sup>3</sup> /s)
1	0,0	0,00	0	0
2	0,8	0,14	0,014	0,0056
3	1,6	0,30	0,030	0,018
4	2,4	0,35	0,035	0,026
5	3,5	0,26	0,026	0,033
Q total (m <sup>3</sup> /h)				<b>296,92</b>

Recorrendo ao método do flutuador para determinar a velocidade, na tabela seguinte encontram-se as características do local de descarga – Casal Drijo.

Tabela C<sub>3</sub> – Indicação das características do local de descarga num troço do rio.

C (m)	2	A (m <sup>2</sup> )	1,4
l (m)	3,5	v (m/s)	0,10
Profundidade média (m)	0,4	Q (m <sup>3</sup> /s)	0,14
t (s)	20	Q (m <sup>3</sup> /h)	<b>504</b>

Relativamente ao segundo local de descarga, no Parque Biológico de Gaia, a obtenção do caudal de escoamento a 5 de Novembro de 2009 bem como a área de secção transversal constam nas tabelas seguintes.

Tabela C<sub>4</sub>- Valor obtido da área de secção transversal ao escoamento.

Pontos	Distância entre pontos (m)	Cotas (m)	Área (m <sup>2</sup> )
1	0,00	0,00	0,00
2	0,60	0,24	0,07
3	1,20	0,32	0,17
4	1,80	0,36	0,20
5	2,40	0,30	0,20
A total (m <sup>2</sup> )			<b>0,64</b>

Tabela C<sub>5</sub>- Valor obtido do caudal de escoamento.

Pontos	Distância entre pontos (m)	Área (m <sup>2</sup> )	u.A (m <sup>3</sup> /s)	Q parcela (m <sup>3</sup> /s)
1	0,0	0,00	0	0
2	0,6	0,07	0,049	0,015
3	1,2	0,17	0,114	0,049
4	1,8	0,20	0,139	0,075
5	2,4	0,20	0,134	0,083
Q total (m <sup>3</sup> /h)				<b>792,71</b>

Recorrendo ao método do flutuador para determinar a velocidade, na tabela seguinte encontram-se as características do local de descarga – Parque Biológico de Gaia

Tabela C<sub>6</sub>– Indicação das características do local de descarga num troço do rio.

C (m)	2,6
l (m)	3
Profundidade média(m)	0,31
t médio (s)	9
v (m/s)	0,33
A (m <sup>2</sup> )	0,79
Q (m <sup>3</sup> /s)	0,26
Q (m <sup>3</sup> /h)	951,60



## C. Concentração de Rodamina WT nas várias estações de monitorização.

### ▪ Estação de Monitorização 1 após Casal Drijo – Pontão d' Alheira

Tabela D<sub>1</sub> – Concentrações de Rodamina WT no Febros ao longo do tempo.

Ponto	Escala	Leitura	t (min)	C (ppb)	Ponto	Escala	Leitura	t (min)	C (ppb)
<b>1</b>	x100 x31,6	2,2	25	0,07	<b>30</b>	x1 x31,6	4,8	271	15,2
<b>2</b>		2,2	44	0,07	<b>31</b>		5,0	272	15,8
<b>3</b>		1,9	54	0,06	<b>32</b>		5,2	274	16,5
<b>4</b>		1,9	79	0,06	<b>33</b>		5,4	276	17,1
<b>5</b>		1,9	101	0,06	<b>34</b>		5,5	278	17,4
<b>6</b>		1,9	128	0,06	<b>35</b>		5,6	280	17,7
<b>7</b>		1,9	152	0,06	<b>36</b>		5,7	283	18,0
<b>8</b>		1,9	168	0,06	<b>37</b>		5,7	285	18,0
<b>9</b>		2,0	178	0,06	<b>38</b>		5,7	287	18,0
<b>10</b>		2,9	216	0,09	<b>39</b>		5,7	289	18,0
<b>11</b>	x100 x10	4,0	226	0,40	<b>40</b>	x100 MinS	5,6	292	17,7
<b>12</b>		7,3	230	0,73	<b>41</b>		4,5	300	14,2
<b>13</b>	x100 x3,16	2,9	232	0,92	<b>42</b>		4,2	304	13,3
<b>14</b>		4,7	235	1,49	<b>43</b>		3,8	309	12,0
<b>15</b>		5,7	237	1,80	<b>44</b>		3,4	314	10,8
<b>16</b>		7,5	239	2,37	<b>45</b>		3,0	320	9,5
<b>17</b>	x100 MinS	3,3	243	3,3	<b>46</b>		2,6	325	8,2
<b>18</b>		4,4	246	4,4	<b>47</b>		2,2	330	7,0
<b>19</b>		5,1	248	5,1	<b>48</b>		1,8	335	5,7
<b>20</b>		5,9	250	5,9	<b>49</b>	x100 MinS	4,9	341	4,9
<b>21</b>	x100 MinS	7,1	253	7,1	<b>50</b>		4,0	346	4,0
<b>22</b>		8,3	255	8,3	<b>51</b>		3,4	352	3,4
<b>23</b>		9,0	257	9,0	<b>52</b>		2,7	359	2,7
<b>24</b>	x1 x31,6	3,3	259	10,4	<b>53</b>	x100 x3,16	6,2	371	2,0
<b>25</b>		3,6	261	11,4	<b>54</b>		4,8	381	1,5
<b>26</b>		3,8	263	12,0	<b>55</b>		3,8	392	1,2
<b>27</b>		4,1	265	13,0	<b>56</b>		3,2	404	1,0
<b>28</b>		4,4	267	13,9	<b>57</b>		2,7	417	0,9
<b>29</b>		4,5	269	14,2	<b>58</b>		2,4	428	0,8

▪ Estação de Monitorização 2 após Casal Drijo – Pinheiral

Tabela D<sub>2</sub> – Concentrações de Rodamina WT no Febros ao longo do tempo.

Ponto	Escala	Leitura	t decorrido (min)	C(ppb)
1	x100 x31,6	2,2	285	0,1
2		1,8	290	0,1
3		1,8	299	0,1
4		2,0	312	0,1
5		4,1	340	0,1
6	x100 x10	4,3	360	0,4
7		6,6	365	0,7
8		9,6	370	1,0
9	x100 x3,16	5,4	381	1,7
10		8,7	388	2,8
11	x100 MinS	4,3	395	4,3
12		5,9	403	5,9
13		8,0	410	8,0
14	x1 x31,6	2,9	414	9,2
15		3,4	424	10,8
16		4,0	441	12,7
17		3,7	456	11,7
18		3,4	467	10,8
19		3,1	474	9,8
20		2,7	482	8,5
21		2,3	491	7,3
22		1,9	501	6,0
23		1,5	511	4,7
24		1,2	519	3,8
25	x100 MinS	3,0	531	3,0
26		2,5	539	2,5
27	x100 x3,16	6,0	554	1,9
28		5,1	564	1,6

▪ Estação de Monitorização 1 após Parque Biológico de Gaia – Menesas

Tabela D<sub>3</sub> – Concentrações de Rodamina WT no Febros ao longo do tempo.

Ponto	Escala	Leitura	t decorrido (min)	Concentração (ppb)
1	x100 x31,6	2,7	28	0,09
2		2,6	32	0,08
3		2,6	35	0,08
4		2,3	43	0,07
5		2,0	53	0,06
6		2,4	60	0,08
7		2,4	77	0,08
8		2,6	80	0,08
9		6,2	85	0,20
10	x100 x3,16	3,2	90	1,01
11	x100 MinS	3,8	97	3,80
12		5,4	100	5,40
13	x1 x31,6	8,4	104	8,40
14		3,2	108	10,13
15		3,8	111	12,03
16		3,6	114	11,39
17		3,6	117	11,39
18		3,5	120	11,08
19		3,3	123	10,44
20		3,1	127	9,81
21		2,8	130	8,86
22	x100 MinS	2,4	133	7,59
23		5,9	136	5,90
24	x100 x3,16	7,7	150	2,44
25		5,9	155	1,87
26		3,4	165	1,08
27	x100 x10	8,1	171	0,81
28		5,9	178	0,59
29		4,0	187	0,40
30	x100 x31,6	8,6	199	0,27
31		6,4	210	0,20
32		4,9	224	0,16

▪ Estação de Monitorização 2após Parque Biológico de Gaia – Giestas

Tabela D<sub>4</sub> – Concentrações de Rodamina WT no Febros ao longo do tempo.

Ponto	Escala	Leitura	t (min)	C (ppb)	Ponto	Escala	Leitura	t (min)	C (ppb)
1	x100 x31,6	2,6	158	0,08	24	x100 MinS	3,4	238	3,40
2		3,1	161	0,10	25	x100 x3,16	8,3	244	2,63
3		5,2	166	0,16	26		7,1	251	2,25
4		6,8	169	0,22	27		4,0	257	1,27
5	x100 x10	3,7	172	0,37	28		3,2	264	1,01
6	x100 x3,16	4,0	180	1,27	29	x100 x10	8,4	271	0,84
7		6,9	183	2,18	30		6,8	278	0,68
8		2,8	185	2,80	31		4,9	288	0,49
9		3,8	189	3,80	32		3,7	298	0,37
10		4,3	192	4,30	33		3,4	304	0,34
11		6,0	197	6,00	34		3,0	308	0,30
12	x100 MinS	7,0	199	7,00	35	x100 x31,6	2,6	313	0,26
13		7,5	202	7,50	36		7,6	320	0,24
14		8,0	205	8,00	37		6,8	326	0,22
15		8,2	208	8,20	38		6,2	332	0,20
16		8,2	210	8,20	39		5,7	338	0,18
17		8,0	213	8,00	40		5,3	346	0,17
18		7,7	216	7,70	41		4,6	360	0,15
19		7,0	219	7,00	42		3,4	377	0,11
20		6,3	224	6,30	43		4,0	388	0,13
21		5,3	229	5,30	44		3,0	408	0,09
22		4,6	232	4,60	45		4,4	427	0,14
23		4,2	234	4,20	46		4,0	452	0,13

Após a apresentação da obtenção da concentração ao longo do tempo após o momento da injeção nas duas estações, em dias diferentes, segue-se a representação gráfica das mesmas.

## D. Evolução da concentração ao longo do tempo

Os gráficos seguintes mostram a evolução das concentrações de Rodamina WT no Febros ao longo do tempo decorrido após a injeção. Assim sendo, será apresentada um esquema gráfico para as duas estações de monitorização após a injeção em Casal Drijo e para as duas após a injeção no Parque Biológico de Gaia.

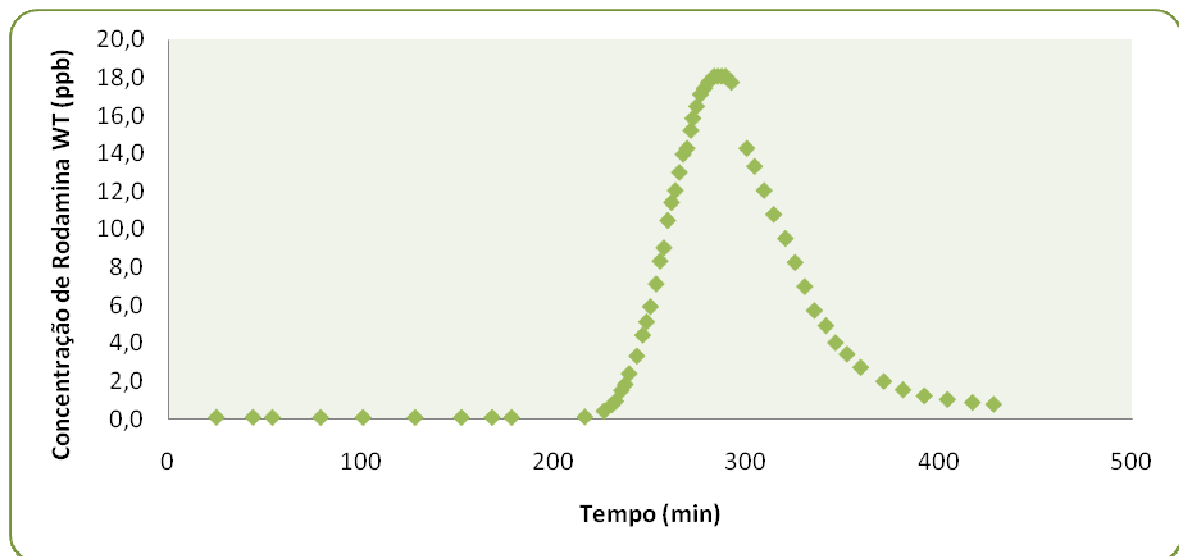


Figura A – Evolução da concentração de Rodamina WT ao longo do tempo no Pontão d' Alheira.

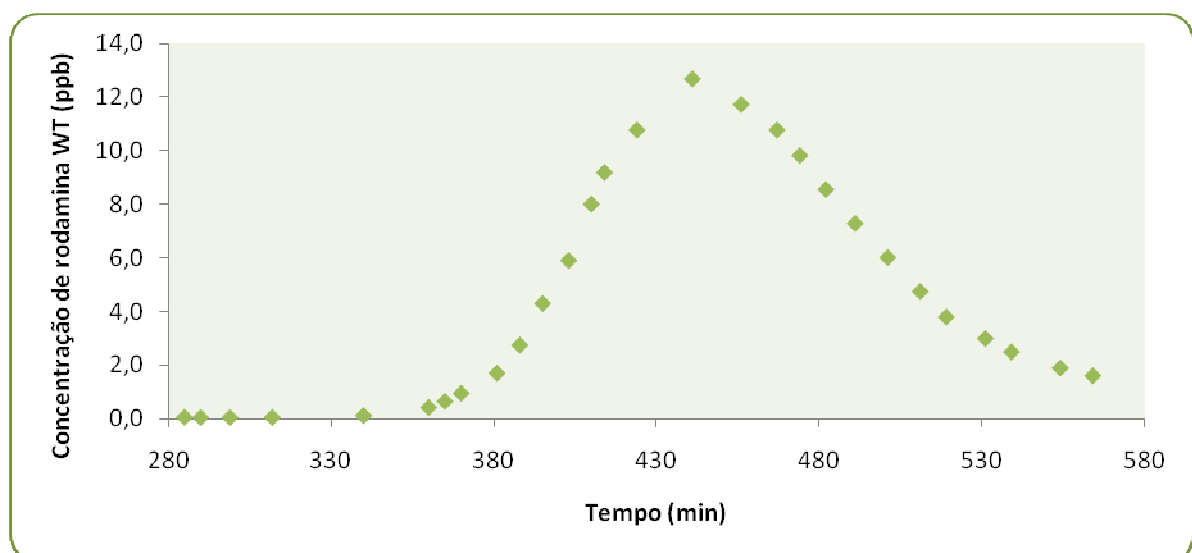


Figura B – Evolução da concentração de Rodamina WT ao longo do tempo no Pinheiral.

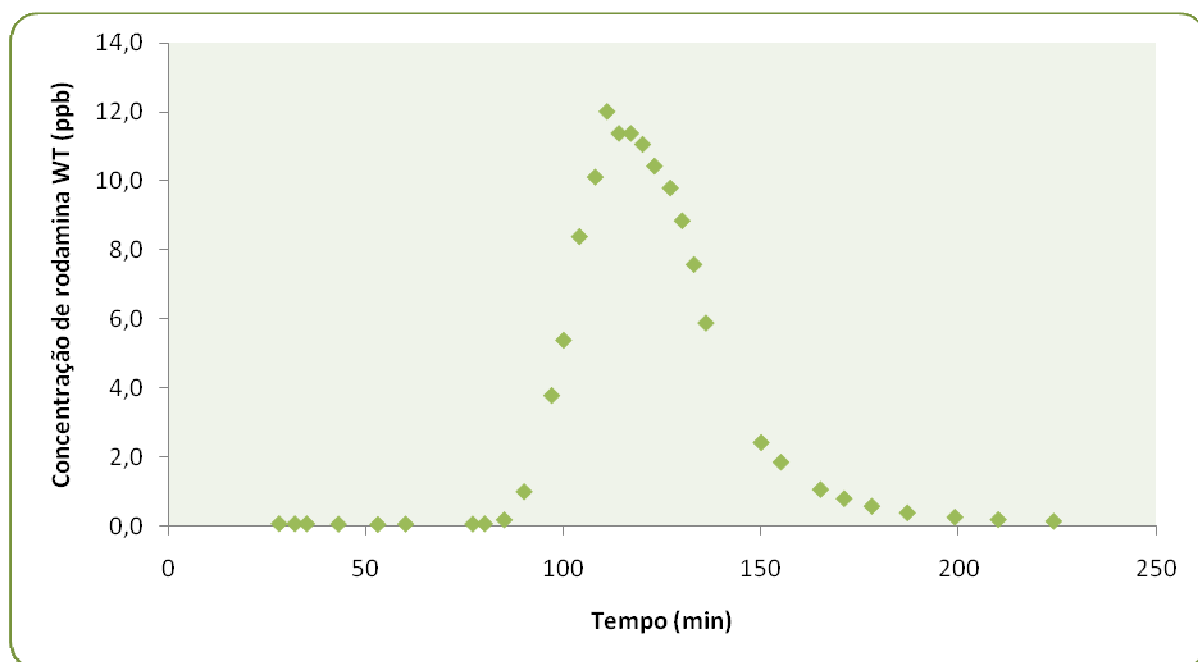


Figura C – Evolução da concentração de Rodamina WT ao longo do tempo em Menesas.

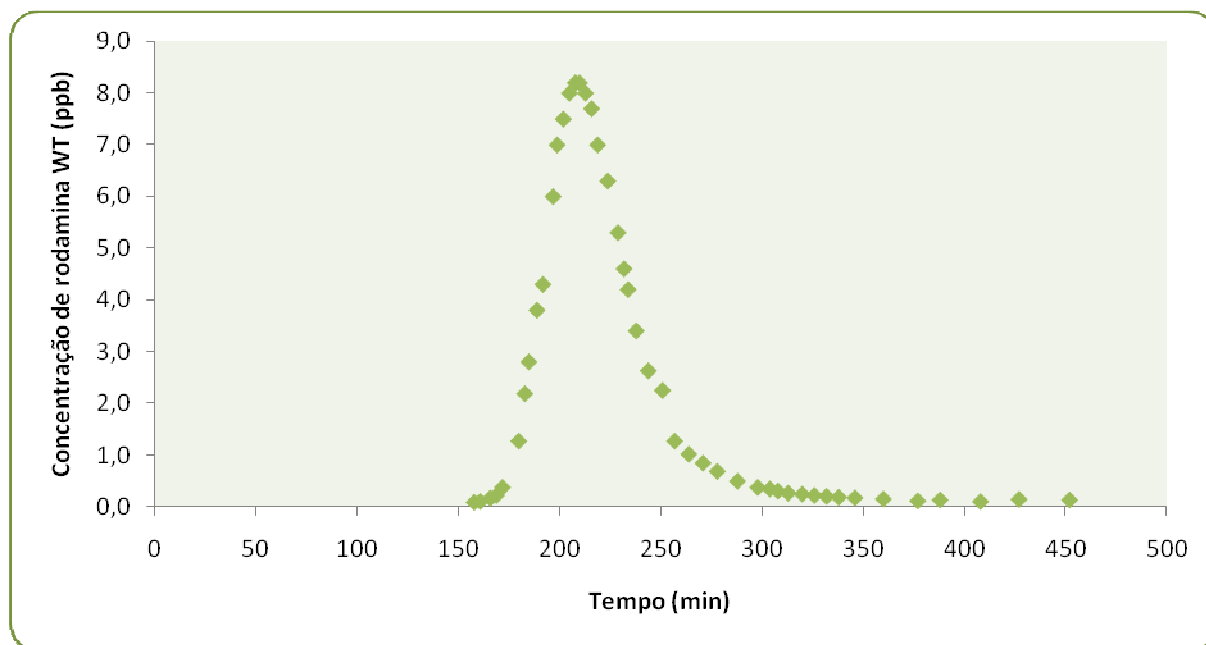


Figura D – Evolução da concentração de Rodamina WT ao longo do tempo nas Giestas.

## E. Aplicação do Método dos Momentos

Tal como foi mencionado anteriormente, só é possível aplicar este método em pelo menos duas estações na mesma injeção. Assim sendo, neste caso, este método foi utilizado entre o Pontão d' Alheira e Pinheiral e entre Menesas e Giestas após as injeções.

Tabela E<sub>1</sub> – Determinação do tempo médio e da variância no Pinheiral.

Ponto	t (min)	C (ppb)	Área C	C.t	Área C.t	Citi <sup>2</sup>	Área Ct <sup>2</sup>
1	285	0,1		1190,5		2,04E+07	
2	290	0,1	38,0	991,1	6,54E+05	1,72E+07	1,13E+10
3	299	0,1	61,5	1021,9	1,09E+06	1,83E+07	1,92E+10
4	312	0,1	93,8	1184,8	1,72E+06	2,22E+07	3,16E+10
5	340	0,1	324,3	2646,8	6,44E+06	5,40E+07	1,28E+11
6	360	0,4	671,7	9288,0	1,43E+07	2,01E+08	3,06E+11
7	365	0,7	327,0	14454,0	7,12E+06	3,17E+08	1,55E+11
8	370	1,0	486,0	21312,0	1,07E+07	4,73E+08	2,37E+11
9	381	1,7	1761,4	39064,6	3,98E+07	8,93E+08	9,02E+11
10	388	2,8	1874,1	64093,7	4,33E+07	1,49E+09	1,00E+12
11	395	4,3	2962,3	101910,0	6,97E+07	2,42E+09	1,64E+12
12	403	5,9	4896,0	142662,0	1,17E+08	3,45E+09	2,82E+12
13	410	8,0	5838,0	196800,0	1,43E+08	4,84E+09	3,48E+12
14	414	9,2	4122,5	227962,0	1,02E+08	5,66E+09	2,52E+12
15	424	10,8	11962,0	273721,5	3,01E+08	6,96E+09	7,58E+12
16	441	12,7	23886,1	334936,7	6,21E+08	8,86E+09	1,61E+13
17	456	11,7	21930,4	320354,4	5,90E+08	8,76E+09	1,59E+13
18	467	10,8	14829,1	301481,0	4,10E+08	8,45E+09	1,14E+13
19	474	9,8	8639,2	279000,0	2,44E+08	7,93E+09	6,88E+12
20	482	8,5	8810,1	247101,3	2,53E+08	7,15E+09	7,24E+12
21	491	7,3	8544,3	214424,1	2,49E+08	6,32E+09	7,27E+12
22	501	6,0	7974,7	180740,5	2,37E+08	5,43E+09	7,05E+12
23	511	4,7	6455,7	145538,0	1,96E+08	4,46E+09	5,94E+12
24	519	3,8	4101,3	118253,2	1,27E+08	3,68E+09	3,91E+12
25	531	3,0	4894,2	95580,0	1,54E+08	3,05E+09	4,84E+12
26	539	2,5	2640,0	80850,0	8,47E+07	2,61E+09	2,72E+12
27	554	1,9	3958,9	63113,9	1,30E+08	2,10E+09	4,24E+12
28	564	1,6	2107,6	54615,2	7,06E+07	1,85E+09	2,37E+12

Desta tabela obtém-se ainda:

- $\Sigma \text{ Áreas } C = 1,54.10^5$
- $\Sigma \text{ Áreas } C.t = 4,22.10^9$
- $\Sigma \text{ Áreas } C.t^2 = 1,17.10^{14}$

A partir destes dados determina-se o tempo médio e a variância temporal como foi descrito no Método dos Momentos:

$$t_{\text{médio } 2} (\text{min}) = 7,61$$

$$\sigma^2(t_2) = 6484148,25$$

É ainda de salientar que estação 2 dista aproximadamente 850 metros da estação 1 e cerca de 1950 metros do local de descarga.

Seguidamente, de modo análogo, serão apresentados os resultados na estação 1. Reunindo os dois resultados obtém-se o valor do coeficiente de dispersão longitudinal e da velocidade.



Tabela E<sub>2</sub> - Determinação do tempo médio e da variância no Pontão d' Alheira.

Ponto	t (min)	C (ppb)	Área C	C.t	Área C.t	Citi <sup>2</sup>	Área Ct <sup>2</sup>
1	25	0,07	-	104	-	1,57E+05	-
2	44	0,07	158,7	183,8	3,29E+05	4,85E+05	7,32E+08
3	54	0,06	77,8	194,8	2,27E+05	6,31E+05	6,70E+08
4	79	0,06	180,4	285,0	7,20E+05	1,35E+06	2,97E+09
5	101	0,06	158,7	364,4	8,57E+05	2,21E+06	4,70E+09
6	128	0,06	194,8	461,8	1,34E+06	3,55E+06	9,32E+09
7	152	0,06	173,2	548,4	1,45E+06	5,00E+06	1,23E+10
8	168	0,06	115,4	606,1	1,11E+06	6,11E+06	1,07E+10
9	178	0,06	74,1	675,9	7,69E+05	7,22E+06	8,00E+09
10	216	0,09	353,5	1189,4	4,25E+06	1,54E+07	5,16E+10
11	226	0,40	295,1	5424,0	3,97E+06	7,35E+07	5,34E+10
12	230	0,73	271,2	10074,0	3,72E+06	1,39E+08	5,10E+10
13	232	0,92	197,7	12774,7	2,74E+06	1,78E+08	3,80E+10
14	235	1,49	432,9	20971,5	6,07E+06	2,96E+08	8,52E+10
15	237	1,80	394,9	25650,0	5,59E+06	3,65E+08	7,93E+10
16	239	2,37	501,3	34034,8	7,16E+06	4,88E+08	1,02E+11
17	243	3,30	1361,6	48114,0	1,97E+07	7,02E+08	2,85E+11
18	246	4,40	1386,0	64944,0	2,04E+07	9,59E+08	2,99E+11
19	248	5,10	1140,0	75888,0	1,69E+07	1,13E+09	2,51E+11
20	250	5,90	1320,0	88500,0	1,97E+07	1,33E+09	2,95E+11
21	253	7,10	2340,0	107778,0	3,53E+07	1,64E+09	5,33E+11
22	255	8,30	1848,0	126990,0	2,82E+07	1,94E+09	4,29E+11
23	257	9,00	2076,0	138780,0	3,19E+07	2,14E+09	4,90E+11
24	259	10,44	2333,2	162284,8	3,61E+07	2,52E+09	5,59E+11
25	261	11,39	2620,3	178405,1	4,09E+07	2,79E+09	6,38E+11
26	263	12,03	2810,1	189759,5	4,42E+07	2,99E+09	6,95E+11
27	265	12,97	3000,0	206297,5	4,75E+07	3,28E+09	7,53E+11
28	267	13,92	3227,8	223063,3	5,15E+07	3,57E+09	8,22E+11
29	269	14,24	3379,7	229841,8	5,43E+07	3,71E+09	8,74E+11
30	271	15,19	3531,6	246987,3	5,72E+07	4,02E+09	9,27E+11
31	272	15,82	1860,8	258227,8	3,03E+07	4,21E+09	4,94E+11
32	274	16,46	3873,4	270531,6	6,35E+07	4,45E+09	1,04E+12
33	276	17,09	4025,3	282987,3	6,64E+07	4,69E+09	1,10E+12
34	278	17,41	4139,2	290316,5	6,88E+07	4,84E+09	1,14E+12
35	280	17,72	4215,2	297721,5	7,06E+07	5,00E+09	1,18E+12
36	283	18,04	6436,7	306284,8	1,09E+08	5,20E+09	1,84E+12
37	285	18,04	4329,1	308449,4	7,38E+07	5,27E+09	1,26E+12
38	287	18,04	4329,1	310613,9	7,43E+07	5,35E+09	1,27E+12
39	289	18,04	4329,1	312778,5	7,48E+07	5,42E+09	1,29E+12

40	292	17,72	6436,7	310481,0	1,12E+08	5,44E+09	1,96E+12
41	300	14,24	15341,8	256329,1	2,72E+08	4,61E+09	4,83E+12
42	304	13,29	6607,6	242430,4	1,20E+08	4,42E+09	2,17E+12
43	309	12,03	7594,9	222949,4	1,40E+08	4,13E+09	2,57E+12
44	314	10,76	6835,4	202708,9	1,28E+08	3,82E+09	2,39E+12
45	320	9,49	7291,1	182278,5	1,39E+08	3,50E+09	2,63E+12
46	325	8,23	5316,5	160443,0	1,03E+08	3,13E+09	1,99E+12
47	330	6,96	4557,0	137848,1	8,95E+07	2,73E+09	1,76E+12
48	335	5,70	3797,5	114493,7	7,57E+07	2,30E+09	1,51E+12
49	341	4,90	3814,6	100254,0	7,73E+07	2,05E+09	1,57E+12
50	346	4,00	2670,0	83040,0	5,50E+07	1,72E+09	1,13E+12
51	352	3,40	2664,0	71808,0	5,57E+07	1,52E+09	1,17E+12
52	359	2,70	2562,0	58158,0	5,46E+07	1,25E+09	1,16E+12
53	371	1,96	3356,7	43674,7	7,33E+07	9,72E+08	1,60E+12
54	381	1,52	2088,6	34724,1	4,70E+07	7,94E+08	1,06E+12
55	392	1,20	1796,2	28283,5	4,16E+07	6,65E+08	9,63E+11
56	404	1,01	1594,9	24546,8	3,80E+07	5,95E+08	9,07E+11
57	417	0,85	1456,3	21377,8	3,58E+07	5,35E+08	8,81E+11
58	428	0,76	1065,2	19503,8	2,70E+07	5,01E+08	6,84E+11

Desta tabela obtém-se ainda:

- $\Sigma \text{ Áreas C} = 1,60 \cdot 10^5$
- $\Sigma \text{ Áreas C.t} = 2,86 \cdot 10^9$
- $\Sigma \text{ Áreas C.t}^2 = 5,19 \cdot 10^{14}$

A partir destes dados determina-se o tempo médio e a variância temporal como foi descrito no Método dos Momentos:

$$t_{\text{médio}} (\text{min}) = 4,95$$

$$\sigma^2(t_1) = 5790953,00$$

Esta estação dista aproximadamente a 1100 metros do local de descarga. Aplicando o método dos momentos às duas estações:

$$U = \frac{L_2 - L_1}{t_2 - t_1} = \frac{1950 - 1100}{27386,8 - 17828,6} = 0,089 \text{ m/s}$$

$$D = U^2 \cdot \frac{\sigma^2(t_2) - \sigma^2(t_1)}{2(t_2 - t_1)} = 0,089^2 \cdot \frac{6484148,25 - 5790953,00}{2 \cdot (27386,8 - 17828,6)} = 0,289 \text{ m}^2/\text{s}$$

De igual modo, nas duas estações precedentes ao Parque Biológico de Gaia, o método dos momentos foi aplicado em conformidade com o exemplo anterior.

Tabela E<sub>3</sub> – Determinação do tempo médio e da variância nas Giestas.

Ponto	t (min)	C (ppb)	Área C	C.t	Área C.t	Citi <sup>2</sup>	Área Ct <sup>2</sup>
1	158	0,08		780,00		7,39E+06	
2	161	0,10	32,47	947,66	3,11E+05	9,15E+06	2,98E+09
3	166	0,16	78,80	1638,99	7,76E+05	1,63E+07	7,64E+09
4	169	0,22	68,35	2182,03	6,88E+05	2,21E+07	6,92E+09
5	172	0,37	105,33	3818,40	1,08E+06	3,94E+07	1,11E+10
6	180	1,27	785,19	13670,89	8,39E+06	1,48E+08	8,98E+10
7	183	2,18	620,89	23975,32	6,78E+06	2,63E+08	7,40E+10
8	185	2,80	598,03	31080,00	6,61E+06	3,45E+08	7,30E+10
9	189	3,80	1584,00	43092,00	1,78E+07	4,89E+08	2,00E+11
10	192	4,30	1458,00	49536,00	1,67E+07	5,71E+08	1,91E+11
11	197	6,00	3090,00	70920,00	3,61E+07	8,38E+08	4,23E+11
12	199	7,00	1560,00	83580,00	1,85E+07	9,98E+08	2,20E+11
13	202	7,50	2610,00	90900,00	3,14E+07	1,10E+09	3,78E+11
14	205	8,00	2790,00	98400,00	3,41E+07	1,21E+09	4,16E+11
15	208	8,20	2916,00	102336,00	3,61E+07	1,28E+09	4,48E+11
16	210	8,20	1968,00	103320,00	2,47E+07	1,30E+09	3,09E+11
17	213	8,00	2916,00	102240,00	3,70E+07	1,31E+09	4,70E+11
18	216	7,70	2826,00	99792,00	3,64E+07	1,29E+09	4,68E+11
19	219	7,00	2646,00	91980,00	3,45E+07	1,21E+09	4,50E+11
20	224	6,30	3990,00	84672,00	5,30E+07	1,14E+09	7,04E+11
21	229	5,30	3480,00	72822,00	4,72E+07	1,00E+09	6,42E+11
22	232	4,60	1782,00	64032,00	2,46E+07	8,91E+08	3,41E+11
23	234	4,20	1056,00	58968,00	1,48E+07	8,28E+08	2,06E+11
24	238	3,40	1824,00	48552,00	2,58E+07	6,93E+08	3,65E+11
25	244	2,63	2169,57	38453,16	3,13E+07	5,63E+08	4,52E+11
26	251	2,25	2046,84	33837,34	3,04E+07	5,10E+08	4,50E+11
27	257	1,27	1264,56	19518,99	1,92E+07	3,01E+08	2,92E+11
28	264	1,01	956,96	16040,51	1,49E+07	2,54E+08	2,33E+11
29	271	0,84	778,12	13658,40	1,25E+07	2,22E+08	2,00E+11
30	278	0,68	638,40	11342,40	1,05E+07	1,89E+08	1,73E+11
31	288	0,49	702,00	8467,20	1,19E+07	1,46E+08	2,01E+11
32	298	0,37	516,00	6615,60	9,05E+06	1,18E+08	1,59E+11
33	304	0,34	255,60	6201,60	4,61E+06	1,13E+08	8,33E+10
34	308	0,30	153,60	5544,00	2,82E+06	1,02E+08	5,17E+10
35	313	0,26	168,00	4882,80	3,13E+06	9,17E+07	5,82E+10
36	320	0,24	210,21	4617,72	3,99E+06	8,87E+07	7,58E+10

37	326	0,22	164,05	4209,11	3,18E+06	8,23E+07	6,16E+10
38	332	0,20	148,10	3908,35	2,92E+06	7,79E+07	5,77E+10
39	338	0,18	135,57	3658,10	2,72E+06	7,42E+07	5,47E+10
40	346	0,17	167,09	3481,90	3,43E+06	7,23E+07	7,03E+10
41	360	0,15	263,16	3144,30	5,57E+06	6,79E+07	1,18E+11
42	377	0,11	258,23	2433,80	5,69E+06	5,51E+07	1,25E+11
43	388	0,13	154,56	2946,84	3,55E+06	6,86E+07	8,16E+10
44	408	0,09	265,82	2324,05	6,33E+06	5,69E+07	1,51E+11
45	427	0,14	266,96	3567,34	6,72E+06	9,14E+07	1,69E+11
46	452	0,13	398,73	3432,91	1,05E+07	9,31E+07	2,77E+11

Desta tabela obtém-se ainda:

- $\Sigma \text{ Áreas C} = 5,29 \cdot 10^4$
- $\Sigma \text{ Áreas C.t} = 7,18 \cdot 10^8$
- $\Sigma \text{ Áreas C.t}^2 = 1,01 \cdot 10^{13}$

A partir destes dados determina-se o tempo médio e a variância temporal como foi descrito no Método dos Momentos:

$$t_{\text{médio } 2} (\text{min}) = 3,77$$

$$\sigma^2(t_2) = 6271632,92$$

A estação 2 dista aproximadamente 1120 metros da estação 1 e cerca de 2120 metros do local de descarga.

Seguidamente, de modo análogo, serão apresentados os resultados na estação 1. Reunindo os dois resultados obtém-se o valor do coeficiente de dispersão longitudinal e da velocidade.

Tabela E<sub>4</sub> – Determinação do tempo médio e da variância nas Menesas.

Ponto	t (min)	C (ppb)	Área C	C.t	Área Ct	Citi <sup>2</sup>	Área Ct <sup>2</sup>
1	28	0,09		143,54		2,41E+05	
2	32	0,08	40,25	157,97	7,24E+04	3,03E+05	1,31E+08
3	35	0,08	29,62	172,78	5,95E+04	3,63E+05	1,20E+08
4	43	0,07	74,43	187,78	1,73E+05	4,84E+05	4,07E+08
5	53	0,06	81,65	201,27	2,33E+05	6,40E+05	6,75E+08
6	60	0,08	58,48	273,42	1,99E+05	9,84E+05	6,82E+08
7	77	0,08	154,94	350,89	6,37E+05	1,62E+06	2,66E+09
8	80	0,08	28,48	394,94	1,34E+05	1,90E+06	6,33E+08
9	85	0,20	83,54	1000,63	4,19E+05	5,10E+06	2,10E+09
10	90	1,01	362,66	5468,35	1,94E+06	2,95E+07	1,04E+10
11	97	3,80	2021,32	22116,00	1,16E+07	1,29E+08	6,65E+10
12	100	5,40	1656,00	32400,00	9,81E+06	1,94E+08	5,82E+10
13	104	8,40	3312,00	52416,00	2,04E+07	3,27E+08	1,25E+11
14	108	10,13	4446,38	65620,25	2,83E+07	4,25E+08	1,81E+11
15	111	12,03	3987,34	80088,61	2,62E+07	5,33E+08	1,73E+11
16	114	11,39	4215,19	77924,05	2,84E+07	5,33E+08	1,92E+11
17	117	11,39	4101,27	79974,68	2,84E+07	5,61E+08	1,97E+11
18	120	11,08	4044,30	79746,84	2,87E+07	5,74E+08	2,04E+11
19	123	10,44	3873,42	77069,62	2,82E+07	5,69E+08	2,06E+11
20	127	9,81	4860,76	74753,16	3,64E+07	5,70E+08	2,73E+11
21	130	8,86	3360,76	69113,92	2,59E+07	5,39E+08	2,00E+11
22	133	7,59	2962,03	60607,59	2,33E+07	4,84E+08	1,84E+11
23	136	5,90	2429,09	48144,00	1,96E+07	3,93E+08	1,58E+11
24	150	2,44	7002,84	21930,38	5,89E+07	1,97E+08	4,96E+11
25	155	1,87	1291,14	17363,92	1,18E+07	1,61E+08	1,08E+11
26	165	1,08	1765,82	10651,90	1,68E+07	1,05E+08	1,60E+11
27	171	0,81	678,94	8310,60	6,83E+06	8,53E+07	6,87E+10
28	178	0,59	588,00	6301,20	6,14E+06	6,73E+07	6,41E+10
29	187	0,40	534,60	4488,00	5,83E+06	5,04E+07	6,35E+10
30	199	0,27	483,95	3249,49	5,57E+06	3,88E+07	6,42E+10
31	210	0,20	313,29	2551,90	3,83E+06	3,22E+07	4,68E+10
32	224	0,16	300,38	2084,05	3,89E+06	2,80E+07	5,05E+10

Desta tabela obtém-se ainda:

- $\Sigma \text{ Áreas } C = 5,91 \cdot 10^4$
- $\Sigma \text{ Áreas } C \cdot t = 4,39 \cdot 10^8$
- $\Sigma \text{ Áreas } C \cdot t^2 = 3,36 \cdot 10^{12}$

A partir destes dados determina-se o tempo médio e a variância temporal como foi descrito no Método dos Momentos:

$$t_{\text{médio}} (\text{min}) = 2,06$$

$$\sigma^2(t_1) = 1689330,70$$

Esta estação dista aproximadamente a 1000 metros do local de descarga. Aplicando o método dos momentos às duas estações:

$$U = \frac{L_2 - L_1}{t_2 - t_1} = \frac{2120 - 1120}{13586,7 - 7419,7} = 0,162 \text{ m/s}$$

$$D = U^2 \cdot \frac{\sigma^2(t_2) - \sigma^2(t_1)}{2(t_2 - t_1)} = 0,089^2 \cdot \frac{6271632,92 - 1689330,70}{2 \cdot (13586,7 - 7419,7)} = 9,76 \text{ m}^2/\text{s}$$

## F. Determinação dos parâmetros pelo modelo ADE

A aplicação deste modelo já foi descrita anteriormente. No entanto seguem-se as tabelas de obtenção da concentração através da solução analítica da equação advecção-dispersão.

▪ **Estação 1: Pontão d' Alheira**

Tabela F<sub>1</sub> – Determinação dos desvios entre a concentração experimental e a obtida pelo modelo ADE no Pontão d' Alheira.

$t_{\text{decorridos}}$ (min)	C (ppb)	Integral	C <sub>ADE</sub> (ppb)	Desvios
25	0,070	0	0,000	-0,070
44	0,070	79,37	0,000	-0,070
54	0,060	38,92	0,000	-0,060
79	0,060	90,19	0,000	-0,060
101	0,060	79,37	0,000	-0,060
128	0,060	97,41	0,000	-0,060
152	0,060	86,58	0,000	-0,060
168	0,060	57,72	0,000	-0,060
178	0,063	37,03	0,000	-0,063
216	0,092	176,77	0,328	0,236
226	0,400	147,53	1,054	0,654
230	0,730	135,60	1,570	0,840
232	0,918	98,86	1,889	0,971
235	1,487	216,46	2,453	0,966
237	1,804	197,47	2,889	1,085
239	2,373	250,63	3,374	1,001
243	3,300	680,81	4,492	1,192
246	4,400	693,00	5,454	1,054
248	5,100	570,00	6,151	1,051
250	5,900	660,00	6,886	0,986
253	7,100	1170,00	8,049	0,949
255	8,300	924,00	8,855	0,555
257	9,000	1038,00	9,676	0,676
259	10,443	1166,58	10,506	0,063
261	11,392	1310,13	11,334	-0,059
263	12,025	1405,06	12,151	0,125
265	12,975	1500,00	12,948	-0,027
267	13,924	1613,92	13,715	-0,209
269	14,241	1689,87	14,443	0,203
271	15,190	1765,82	15,124	-0,066
272	15,823	930,38	15,444	-0,379
274	16,456	1936,71	16,038	-0,418
276	17,089	2012,66	16,565	-0,523
278	17,405	2069,62	17,020	-0,385
280	17,722	2107,59	17,398	-0,324
283	18,038	3218,35	17,811	-0,227
285	18,038	2164,56	17,981	-0,057
287	18,038	2164,56	18,066	0,028

289	18,038	2164,56	18,067	0,029
292	17,722	3218,35	17,914	0,193
300	14,241	7670,89	16,689	2,449
304	13,291	3303,80	15,712	2,420
309	12,025	3797,47	14,251	2,226
314	10,759	3417,72	12,627	1,867
320	9,494	3645,57	10,603	1,110
325	8,228	2658,23	8,956	0,728
330	6,962	2278,48	7,414	0,452
335	5,696	1898,73	6,020	0,324
341	4,900	1907,32	4,576	-0,324
346	4,000	1335,00	3,572	-0,428
352	3,400	1332,00	2,596	-0,804
359	2,700	1281,00	1,738	-0,962
371	1,962	1678,33	0,817	-1,145
381	1,519	1044,30	0,410	-1,109
392	1,203	898,10	0,181	-1,021
404	1,013	797,47	0,070	-0,943
417	0,854	728,16	0,023	-0,831
428	0,759	532,59	0,009	-0,751

Determinaram-se os desvios entre a concentração experimental e a concentração obtida pelo modelo ADE. Efectuando um somatório de todos os desvios e minimizando-os, por aplicação do Solver, e por alteração dos parâmetros U e D, obtém-se então o ajuste do modelo ADE aos resultados obtidos.

As variáveis intermediárias para o cálculo através da expressão da advecção-dispersão, tanto para esta estação como para a precedente no Pinheiral, são:

- $V_{\text{injectado em Casal Drijo}}=40 \text{ mL};$
- $\% \text{rodamina}= 21,33;$
- $d=1,13$
- $\text{Área de secção}=1,42 \text{ m}^2$
- $\text{Massa/área (mp)}=6,7895 \text{ g/m}^2$

Assim sendo, por aplicação da ferramenta Solver, obteve-se  $0,0633 \text{ m/s}$ ,  $0,362 \text{ m}^2/\text{s}$  e uma fracção de rodamina WT que chega a esta estação de  $74,77\%$ . Este parâmetro não é um parâmetro de ajuste do modelo. No entanto é obtido indirectamente pelo ajuste por intermédio da velocidade e também pela área abaixo da curva da concentração em função do tempo. Tal facto verificar-se-á nas restantes estações de monitorização.



▪ Estação 2: Pinheiral

Tabela F<sub>2</sub> – Determinação dos desvios entre a concentração experimental e a obtida pelo modelo ADE no Pinheiral.

$t_{\text{decorrido}}$ (min)	C (ppb)	Integral	$C_{\text{ADE}}$ (ppb)	Desvios
285	0,07		0,00	-0,07
290	0,06	18,987	0,00	-0,06
299	0,06	30,759	0,00	-0,06
312	0,06	46,899	0,01	-0,06
340	0,13	162,152	0,14	0,01
360	0,43	335,848	0,72	0,29
365	0,66	163,500	1,02	0,36
370	0,96	243,000	1,40	0,44
381	1,71	880,724	2,57	0,86
388	2,75	937,025	3,57	0,82
395	4,30	1481,165	4,74	0,44
403	5,90	2448,000	6,24	0,34
410	8,00	2919,000	7,61	-0,39
414	9,18	2061,266	8,38	-0,80
424	10,76	5981,013	10,14	-0,62
441	12,66	11943,038	12,02	-0,64
456	11,71	10965,190	12,07	0,36
467	10,76	7414,557	11,18	0,42
474	9,81	4319,620	10,32	0,51
482	8,54	4405,063	9,13	0,59
491	7,28	4272,152	7,69	0,41
501	6,01	3987,342	6,09	0,08
511	4,75	3227,848	4,63	-0,12
519	3,80	2050,633	3,61	-0,18
531	3,00	2447,089	2,39	-0,61
539	2,50	1320,000	1,76	-0,74
554	1,90	1979,430	0,94	-0,96
564	1,61	1053,797	0,59	-1,02

Por aplicação da ferramenta Solver, obteve-se 0,0684 m/s, 0,547 m<sup>2</sup>/s e uma fracção de rodamina WT que chega a esta estação de 77,76%.

▪ **Estação 1: Ponte de Menesas**

Tabela F<sub>3</sub> – Determinação dos desvios entre a concentração experimental e a obtida pelo modelo ADE em Menesas.

<b>t<sub>decorrido</sub> (min)</b>	<b>C (ppb)</b>	<b>Integral</b>	<b>C<sub>ADE</sub> (ppb)</b>	<b>desvio</b>
28	0,09	0	0,00	-0,085
32	0,08	20,127	0,00	-0,082
35	0,08	14,810	0,00	-0,082
43	0,07	37,215	0,00	-0,073
53	0,06	40,823	0,00	-0,063
60	0,08	29,241	0,00	-0,076
77	0,08	77,468	0,12	0,048
80	0,08	14,241	0,28	0,193
85	0,20	41,772	0,83	0,636
90	1,01	181,329	1,97	0,958
97	3,80	1010,658	4,71	0,907
100	5,40	828,000	6,17	0,771
104	8,40	1656,000	8,15	-0,245
108	10,13	2223,190	9,90	-0,224
111	12,03	1993,671	10,90	-1,129
114	11,39	2107,595	11,53	0,138
117	11,39	2050,633	11,77	0,376
120	11,08	2022,152	11,62	0,542
123	10,44	1936,709	11,12	0,678
127	9,81	2430,380	10,04	0,225
130	8,86	1680,380	9,01	0,151
133	7,59	1481,013	7,90	0,303
136	5,90	1214,544	6,77	0,866
150	2,44	3501,418	2,54	0,100
155	1,87	645,570	1,63	-0,232
165	1,08	882,911	0,60	-0,471
171	0,81	339,471	0,31	-0,498
178	0,59	294,000	0,14	-0,453
187	0,40	267,300	0,04	-0,356
199	0,27	241,975	0,01	-0,264
210	0,20	156,646	0,00	-0,201

Dado que estamos perante a primeira estação de monitorização após a injeção no Parque Biológico de Gaia, as características referentes são:

- $V_{\text{injectado em Casal Drijo}}=20 \text{ mL};$
- $\% \text{rodamina}= 21,33;$
- $d=1,13$
- $\text{Área de secção}=0,636 \text{ m}^2$
- $\text{Massa/área (mp)}=7,579 \text{ g/m}^2$

Analogamente, obteve-se  $0,0155 \text{ m/s}$ ,  $1,683 \text{ m}^2/\text{s}$  e uma fracção de rodamina WT que chega a esta estação de  $60,09\%$ .

## ▪ Estação 2: Giestas

Tabela F<sub>4</sub> – Determinação dos desvios entre a concentração experimental e a obtida pelo modelo ADE nas Giestas.

$t_{\text{decorrido}} \text{ (min)}$	$C \text{ (ppb)}$	integral	$C_{\text{ADE}} \text{ (ppb)}$	Desvios
158	0,08	0,00	0,12	-0,034
161	0,10	16,23	0,20	-0,099
166	0,16	39,40	0,43	-0,270
169	0,22	34,18	0,66	-0,445
172	0,37	52,67	0,97	-0,595
180	1,27	392,60	2,22	-0,958
183	2,18	310,44	2,86	-0,679
185	2,80	299,01	3,33	-0,529
189	3,80	792,00	4,33	-0,530
192	4,30	729,00	5,10	-0,803
197	6,00	1545,00	6,33	-0,331
199	7,00	780,00	6,77	0,232
202	7,50	1305,00	7,33	0,165
205	8,00	1395,00	7,77	0,231
208	8,20	1458,00	8,05	0,148
210	8,20	984,00	8,15	0,049
213	8,00	1458,00	8,16	-0,162
216	7,70	1413,00	8,02	-0,316
219	7,00	1323,00	7,73	-0,727
224	6,30	1995,00	6,99	-0,687
229	5,30	1740,00	6,03	-0,732
232	4,60	891,00	5,41	-0,807
234	4,20	528,00	4,99	-0,785
238	3,40	912,00	4,16	-0,756
244	2,63	1084,78	3,02	-0,394
251	1,93	956,96	1,95	-0,020
257	1,27	575,32	1,27	-0,008
264	1,01	478,48	0,73	0,280
271	0,84	389,06	0,40	0,442
278	0,68	319,20	0,21	0,474
288	0,49	351,00	0,07	0,416

298	0,37	258,00	0,02	0,346
304	0,34	127,80	0,01	0,328
308	0,30	76,80	0,01	0,293
313	0,26	84,00	0,00	0,256
320	0,24	105,11	0,00	0,239
326	0,22	82,03	0,00	0,214
332	0,20	74,05	0,00	0,196
338	0,18	67,78	0,00	0,180
346	0,17	83,54	0,00	0,168
360	0,15	131,58	0,00	0,146
377	0,11	129,11	0,00	0,108
388	0,13	77,28	0,00	0,127
408	0,09	132,91	0,00	0,095
427	0,14	133,48	0,00	0,139
452	0,13	199,37	0,00	0,127

Por aplicação da ferramenta Solver, obteve-se 0,164 m/s, 1,750 m<sup>2</sup>/s e uma fracção de rodamina WT que chega a esta estação de 57,10%.

## G.Determinação dos parâmetros pelo modelo TS

A aplicação deste modelo já foi descrita anteriormente. Seguem-se as tabelas de obtenção da concentração assim como dos parâmetros inerentes ao modelo.

Dado que a obtenção da concentração é um processo muito moroso dado os inúmeros passos de cálculo, apenas será apresentado um exemplo.

Assim sendo, de modo a tornar mais perceptível a obtenção dos parâmetros e uma vez que apenas será mencionado uma das estações em cada injeção, a equação representativa do modelo avaliada por passos.

$$C_A = C_T(x, t) \cdot e^{-x/\tau} + e^{-x^2/\theta} \cdot \int_0^t C_T(x, t) \cdot e^{x^2\theta/\tau} \cdot \frac{x}{\tau} \cdot e^{-\theta/\tau} \cdot \sqrt{\frac{\theta}{t-\theta}} \cdot I_1 \left[ 2\frac{x}{\tau} \sqrt{\theta(t-\theta)} \right] d\theta$$

The diagram shows the equation with a bracket labeled 'A' under the integral term and a bracket labeled 'B' under the entire equation.

Inicialmente, avaliou-se numericamente a parcela A, para cada instante de tempo.

# Modelação do transporte e dispersão de um marcador corado no Rio Febros

Ana Sofia A. Lima

Dezembro 2009

Tabela G<sub>1</sub> – Avaliação da parcela A da equação do modelo TS na estação 1 após o Parque Biológico de Gaia em Menesas.

0	2,15692E-77	3,08882E-77	7,07296E-77	1,6906E-76	2,90266E-76	9,24104E-76	1,1143E-75	1,50829E-75	2,02049E-75	2,99563E-75	3,52865E-75	4,37093E-75	5,3894E-75	6,28829E-75	7,3202E-75	8,5027E-75	9,85546E-75	1,14004E-74	1,38022E-74	1,58961E-74	1,82754E-74	2,09754E-74	3,90863E-74	4,84489E-74	7,36448E-74	9,40767E-74	1,24482E-73	1,76957E-73	2,79084E-73	4,18568E-73
0	1,22476E-59	3,41133E-59	9,51663E-59	1,77227E-58	6,56745E-58	8,09936E-58	1,13591E-57	1,57318E-57	2,43623E-57	2,92099E-57	3,70176E-57	4,66587E-57	5,53197E-57	6,54116E-57	7,71462E-57	9,07633E-57	1,06535E-56	1,3145E-56	1,53511E-56	1,78911E-56	2,08109E-56	4,11534E-56	5,2049E-56	8,22482E-56	1,0745E-55	1,45839E-55	2,13979E-55	3,51415E-55	5,46152E-55	
0	7,17562E-49	2,3013E-48	4,58853E-48	1,92072E-47	2,41079E-47	3,47553E-47	4,93856E-47	7,90697E-47	9,60894E-47	1,23901E-46	1,58791E-46	1,90554E-46	2,27981E-46	2,71979E-46	3,23583E-46	3,83979E-46	4,80546E-46	5,67041E-46	6,67067E-46	7,84321E-46	1,62081E-45	2,08066E-45	3,38329E-45	4,49348E-45	6,21382E-45	9,33093E-45	1,57847E-44	2,51778E-44		
0	1,00209E-28	2,53056E-28	1,54665E-27	2,04422E-27	3,19192E-27	4,88045E-27	8,58234E-27	1,0829E-26	1,46496E-26	1,96553E-26	2,43805E-26	3,01205E-26	3,70709E-26	4,54619E-26	5,55628E-26	7,22431E-26	8,76527E-26	1,06043E-25	1,27939E-25	2,97205E-25	3,96824E-25	6,9572E-25	9,64861E-25	1,40104E-24	2,23498E-24	4,0832E-24	6,96687E-24			
0	1,05422E-13	1,29719E-12	1,86046E-12	3,28265E-12	5,59492E-12	1,12583E-11	1,49762E-11	2,16562E-11	3,09406E-11	4,01427E-11	5,1785E-11	6,64484E-11	8,48385E-11	1,0781E-10	1,4738E-10	1,8543E-10	2,32396E-10	2,90185E-10	7,82882E-10	1,09857E-09	2,11702E-09	3,09875E-09	4,78078E-09	8,21741E-09	1,65002E-08	3,05619E-08				
0	4,48952E-06	6,97222E-06	1,37787E-05	2,58519E-05	5,83182E-05	8,10302E-05	0,000123682	0,000185798	0,000249751	0,000333253	0,000441651	0,000581608	0,000761399	0,00108112	0,001397886	0,001798815	0,002304275	0,006938868	0,010094674	0,020823741	0,031678837	0,051027108	0,092459968	0,198386583	0,389132664					
0	790,926168	2937,946525	8478,798354	29774,79696	48298,80203	88622,19949	156856,8603	235935,4274	349618,8272	511208,7609	738546,2238	1055399,817	1672890,494	2338590,029	3242435,093	4461469,717	18139302,01	29057486,82	71704542,55	120574155,5	216996004,7	449758989,4	1140491716	2580598446						
0	12700,79197	43069,43766	172896,2057	292419,4683	562415,818	1036032,244	1600131,999	2428923,546	3630896,725	5353846,205	7797589,457	12653238,11	17980664,23	25319185,51	35353845,3	52660313	249207249,4	636628696,7	1091163364	2005357629	4262348006	11148070075	25894398962							
0	234448,5794	1302995,302	2412812,145	5117770,146	10213963,74	16613935,83	26415834,57	41180427,68	63095625,41	95199943,31	161298679,2	236166816,1	342022706,5	490387222,9	2356926879	3977312091	10793522933	19122983089	36440197773	80877046161	2,23029E+11	5,41675E+11								
0	3363107,58	7165558,536	17463719,94	38763517,59	67346958,67	113403522,3	185998926,4	298267342,1	469015249,3	835179946,9	1265107732	1890990819	2792590360	15093354815	26396654487	76404253774	1,40191E+11	2,77503E+11	6,44366E+11	1,87779E+12	4,77369E+12									
0	5914600,789	21030795,67	59446591,64	118365375,8	222994834,3	402301504,7	700710443,8	1185213936	2299087267	3687750150	5808836177	9003501841	58657196336	1,08435E+11	3,464E+11	6,70146E+11	1,40437E+12	3,48743E+12	1,10151E+13	2,99566E+13										
0	12775543,67	43322926,86	94323657,23	190285654,2	362737635,1	661512434,5	1163797919	2361145172	3900021023	6307750435	10014851083	71416920913	1,35522E+11	4,53278E+11	8,9853E+11	1,93265E+12	4,94747E+12	1,62044E+13	4,54087E+13											
0	16974549,26	44559636,9	102270090,6	214867131,5	423424308,7	794292875,9	1730267393	2990873325	5036477196	8291663795	67530695226	1,33064E+11	4,7511E+11	9,74693E+11	2,17433E+12	5,80685E+12	1,99983E+13	5,83942E+13												
0	11630091,59	33435524,06	81449295,16	178895120,4	365308840,8	870598830	1590743239	2810882596	4828493884	4571268862	93882202202	3,59829E+11	1,77593E+12	7,65835E+11	1,77593E+12	4,95935E+12	1,80030E+13	5,48544E+13												
0	9741296,977	28582811,67	70749160,29	157513287,2	409215253,1	786915822	1451909919	2589015839	27846820471	59170989121	2,40195E+11	5,26481E+11	1,25905E+12	3,64189E+12	1,37727E+13	4,33879E+13														
0	7150871,863	21409349,84	53835404,22	156478253,5	320504294,7	622764556,4	1160134981	14405293851	31767348649	1,37167E+11	3,102E+11	7,66309E+11	2,29979E+12	9,07656E+12	2,9591E+13															
0	4647370,849	14194003,54	48249725,85	107202026,6	222061214,3	435931324,6	6377570450	14650004004	67623389600	1,58115E+11	4,04257E+11	1,26109E+12	5,20345E+12	1,75768E+13																
0	2698484,615	11731672,17	29148637,39	65575369,71	137353274,7	2431517496	5844116570	29009194542	70297306690	1,86414E+11	6,05712E+11	2,61807E+12	9,17495E+12																	
0	2134726,057	6290898,07	15855431,95	36111794,74	802037188,6	2028039740	10901947319	27456247756	75700575539	2,568E+11	1,16528E+12	4,24276E+12																		
0	512128,5648	1668849,758	4483375,283	146596980,9	401031019,9	2430044605	6475887112	18890561550	68152387692	3,31236E+11	1,27222E+12																			
0	215842,1974	716832,4195	34748109,87	101946840,3	684445493,7	1911846283	5840732460	22146885353	1,13696E+11	4,55481E+11																				
0	83790,51763	7129727,855	22725354,33	171427826,8	504352462,8	1620137143	6479662087	35248247668	1,47578E+11																					
0	1257541,648	4433622,636	38260726,67	119263516,2	404741744,8	1714418582	9917536193	43491155145																						
0	263,0104134	7407,151693	34692,73744	167952,3153	1006693,766	8273145,599	46753255,5																							
0	172,3478335	1049,35589	6191,893186	44181,27757	427120,2539	2696476,588																								
0	0,275708152	3,35868304	40,32688809	598,3517199	4954,690692																									
0	0,016934247	0,356677105	7,6663382388	78,29878797																										
0	0,000745538	0,031090239	0,436549736																											
0	1,15519E-05	0,000305282																												
0	5,07384E-09																													
0																														

Como se pode constatar a avaliação é um pouco complexa e morosa, resultando em tabelas demasiado extensas que mesmo ajustadas não conseguem ser acopladas a este documento neste formato e a sua visualização é nula. Serve então apenas como demonstração dado que apenas é um passo intermediário. No entanto, o recurso ao Excel e ao solver foi o método adoptado existindo outras formas de avaliar.

Segue-se agora a avaliação da parcela B, avaliação numérica de um integral em que o limite superior do mesmo é a própria variável.

Tabela G<sub>2</sub> – Avaliação da parcela A da equação do modelo TS na estação 1 após o Parque Biológico de Gaia em Menesas

0	2,58831E-75	1,46971E-57	4,09359E-57	1,142E-56	2,12672E-56	7,88094E-56	9,71923E-56	1,36309E-55	1,88781E-55	2,92347E-55	3,50518E-55	4,44211E-55	5,59905E-55	6,63836E-55	7,84939E-55	9,25754E-55	1,08916E-54	1,27842E-54	1,5774E-54	1,84213E-54	2,14693E-54	2,4973E-54	4,93841E-54	6,24588E-54	9,86979E-54	1,2894E-53	1,75007E-53	2,56775E-53	4,21698E-53	6,55382E-53	
0	1,10229E-57	6,45806E-47	2,07117E-46	4,12968E-46	1,72865E-45	2,16971E-45	3,12797E-45	4,44471E-45	7,11627E-45	8,64804E-45	1,11511E-44	1,42912E-44	1,71499E-44	2,05183E-44	2,44781E-44	2,91225E-44	3,45582E-44	4,32491E-44	5,10337E-44	6,00846E-44	7,05889E-44	1,45873E-43	1,87259E-43	3,04496E-43	4,04413E-43	5,59243E-43	8,39784E-43	1,42062E-42	2,266E-42		
0	1,72215E-46	2,40501E-26	6,07334E-26	3,71196E-25	4,90612E-25	7,6606E-25	1,17131E-24	2,05976E-24	2,59895E-24	3,5159E-24	4,71727E-24	5,85132E-24	7,22891E-24	8,89702E-24	1,09108E-23	1,33351E-23	1,73384E-23	2,10366E-23	2,54503E-23	3,07053E-23	7,13293E-23	9,52378E-23	1,66973E-22	2,31567E-22	3,3625E-22	5,36395E-22	9,79996E-22	1,67205E-21			
0	3,00627E-26	3,16266E-11	3,89157E-10	5,58137E-10	9,84794E-10	1,67848E-09	3,37748E-09	4,49285E-09	6,49687E-09	9,28218E-09	1,20428E-08	1,55355E-08	1,99345E-08	2,54515E-08	3,2343E-08	4,42141E-08	5,56289E-08	6,97189E-08	8,70555E-08	2,34865E-07	3,29572E-07	6,35106E-07	9,29625E-07	1,43423E-06	2,46522E-06	4,95005E-06	9,16857E-06				
0	2,21386E-11	0,0009428	0,001464167	0,002893537	0,005428892	0,0112446828	0,017016349	0,025971306	0,03901763	0,052647641	0,069983076	0,092746654	0,122137693	0,159893901	0,227035271	0,293556146	0,377751206	0,483897778	1,457162446	2,119881849	4,372986001	6,652556446	10,71569376	19,41659591	41,66118584	81,71786591					
0	0,002289657	401372,3493	1498352,735	4324187,174	15185146,48	24612389,07	45197321,8	79996998,84	12013203,16	178305602,1	260716468,3	376658574,4	538253907,3	853174152,3	1192680916	1653641898	2275349557	9251044029	14819318284	36569116710	61402819324	1,10668E+11	2,29377E+11	5,81651E+11	1,31611E+12						
0	71183,35512	1407486,465	4639341,241	18240390,24	3064644,33	58593421,57	107360019,4	165246068,4	25006813,6	372789493,7	548315318,6	796769034,7	1289351574	1828732884	2570545854	35833178352	5371965354	25043826256	63749991533	1,09056E+11	2,00012E+11	4,2409E+11	1,10597E+12	2,56275E+12							
0	1905118,796	41627702,56	221383726,1	405784742	852027894,6	1687499398	27321110174	4326713718	6721698660	10267420742	15449629915	26092787592	38122122056	55101283800	78861160223	376438E+11	6,33978E+11	1,71452E+12	3,03212E+12	5,76683E+12	1,27709E+13	3,51266E+13	8,51355E+13								
0	35167286,91	699915432,2	1436755602	3387223512	73466322201	12594134175	20972903834	34076903119	54204445123	84632278886	1,49472E+11	2,25191E+11	3,34952E+11	4,92447E+11	6,82899E+11	1,09049E+12	1,71165E+12	1,17067E+13	2,19561E+13	7,19711E+13	1,41181E+14	3,00332E+14	7,59141E+14	2,44897E+15	6,78288E+15						
0	706252591,8	2746833458	8083848277	20624122938	38999599233	706436549000	1,23543E+11	2,09785E+11	3,47388E+11	6,58196E+11	1,0401E+12	1,61696E+12	2,47718E+12	3,61754E+12	5,56609E+12	8,37898E+13	1,70171E+14	3,53194E+14	8,67679E+14	2,70738E+15	7,29337E+15										
0	532314071	3042570541	9249256664	19142012970	37195243974	68853522583	1,226E+11	2,11411E+11	4,19421E+11	6,82899E+11	1,09049E+12	1,71165E+12	1,17067E+13	2,19561E+13	7,19711E+13	1,41181E+14	3,00332E+14	7,59141E+14	2,44897E+15	6,78288E+15											
0	1533065241	7235697134	16665995296	35106689381	69312571986	1,30192E+11	2,34971E+11	4,9097E+11	8,26907E+11	1,36131E+12	2,19678E+12	1,66737E+13	3,22303E+13	1,11407E+14	2,24787E+14	4,92838E+14	1,29052E+15	4,34433E+15	1,24563E+16												
0	2036945911	6742767419	16284673759	35557971198	72278331501	1,39152E+11	3,12104E+11	5,49794E+11	9,41683E+11	1,57442E+12	1,35892E+13	2,72335E+13	1,00193E+14	2,08863E+14	4,74031E+14	1,29194E+15	4,55984E+15	1,35988E+16													
0	1046708243	3885913893	9902889615	22467985267	47053991516	1,15183E+11	2,13899E+11	3,83651E+11	6,62037E+12	1,37748E+13	1,83651E+13	3,39626E+13	7,53013E+13	1,82283E+14	5,34752E+14	2,05644E+15	6,5681E+15														
0	876716727,9	3216031518	8294265912	19021382227	50912415592	99667810504	1,86721E+11	3,37424E+11	3,80269E+12	8,18445E+12	3,39626E+13	7,53013E+13	1,82283E+14	5,34752E+14	2,05644E+15	6,5681E+15															
0	643578467,7	2345104862	6122646698	18425518139	38493568916	76034319362	1,43646E+11	1,87046E+12	4,17756E+12	8,18445E+12	3,39626E+13	7,53013E+13	1,82283E+14	5,34752E+14	2,05644E+15	6,5681E+15															
0	418263376,4	1520323934	5398325822	12271559757	25887292560	51595613932	7,92818E+11	1,84447E+12	8,69693E+12	2,05571E+13	5,31604E+13	1,68012E+14	3,20479E+14	1,2852E+15	4,2451E+15																
0	242863615,4	1247975841	3189558191	7328772149	15611856247	2,9102E+11	7,08494E+11	3,592E+12	8,79782E+12	2,35903E+13	7,76261E+13	3,40501E+14	2,10759E+15																		
0	256167126,8	816363196,2	2102913805	4871420403	1,13836E+11	2,91488E+11	1,59984E+12	4,07186E+12	1,13509E+13	3,89943E+13	1,79581E+14	6,61797E+14																			
0	46091570,83	169622276	468018693,2	16321058167	45268007421	2,80304E+11	7,54896E+11	2,22582E+12	8,12693E+12	4,00439E+13	1,55493E+14																				
0	19425797,77	7205604,34	3769005395	11220497517	77028598845	2,17458E+11	6,71478E+11	2,57639E+12	1,3405E+13	5,42753E+13																					
0	7541146,586	754854255,2	2444307927	18871969814	56125438111	1,82239E+11	7,37467E+11	4,06492E+12	1,71962E+13																						
0	528167492,2	1862231971	16072616204	50105247752	1,70062E+11	7,20479E+11	4,16884E+12	1,82859E+13																							
0	39451,56201	1136924,929	5361313,999	26121631,27	157631256,6	1305039878	7417459813																								
0	51704,35005	314889,4794	1858575,556	13266481,3	128315581,7	810429383,5																									
0	49,62746729	607,6084593	7323,040296	109083,2584	905938,1064																										
0		3,556191943	75,05875509	1616,469252	16534,42092																										
0		0	0,201295301	8,397483481	117,950855																										
0			0	0,004158672	0,109903412																										
0				0	1,67437E-06																										

Integral:

O integral resulta então no somatório dos termos das diferentes células na tabela anterior na vertical.

0	2,58831E-75	2,572E-57	2,36796E-46	5,41128E-26	5,37652E-11	0,003232458	474555,7058	4810957,999	85758517,89	1660977287	5176984907	17002526209	48367501265	98208891646	1,89721E+11	3,52462E+11	6,33779E+11	1,1083E+12	2,24982E+12	3,73451E+12	6,08664E+12	9,75847E+12	7,39884E+13	1,44006E+14	5,07931E+14	1,04037E+15	2,3257E+15	6,25763E+15	2,19001E+16	6,5186E+16
---	-------------	-----------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	------------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	------------	-------------	-------------	------------

Após a determinação do integral, a concentração pode ser determinada, recorrendo à introdução da expressão. Do mesmo modo, os desvios entre esta concentração e a concentração experimental são calculados e minimizados por alteração dos parâmetros  $U$ ,  $D$ ,  $\tau$  e  $X$ .

Tabela G<sub>3</sub> – Valores da concentração obtida pelo modelo TS assim como os desvios.

t (min)	C (ppb)	Integral	C TS (ppb)	Desvios
28	0,09	0,000E+00	0,00	-0,09
32	0,08	2,588E-75	0,00	-0,08
35	0,08	2,572E-57	0,00	-0,08
43	0,07	2,368E-46	0,00	-0,07
53	0,06	5,411E-26	0,00	-0,06
60	0,08	5,377E-11	0,00	-0,08
77	0,08	3,232E-03	0,00	-0,07
80	0,08	4,746E+05	0,04	-0,04
85	0,20	4,811E+06	0,18	-0,01
90	1,01	8,576E+07	0,91	-0,10
97	3,80	1,661E+09	3,60	-0,20
100	5,40	5,177E+09	5,86	0,46
104	8,40	1,700E+10	8,29	-0,11
108	10,13	4,837E+10	10,27	0,15
111	12,03	9,821E+10	11,21	-0,81
114	11,39	1,897E+11	11,66	0,27
117	11,39	3,525E+11	11,66	0,27
120	11,08	6,338E+11	11,29	0,22
123	10,44	1,108E+12	10,64	0,19
127	9,81	2,250E+12	9,46	-0,35
130	8,86	3,735E+12	8,46	-0,40
133	7,59	6,087E+12	7,43	-0,17
136	5,90	9,758E+12	6,41	0,51
150	2,44	7,399E+13	2,71	0,27
155	1,87	1,440E+14	1,88	0,01
165	1,08	5,079E+14	0,84	-0,23
171	0,81	1,040E+15	0,50	-0,31
178	0,59	2,326E+15	0,26	-0,33
187	0,40	6,258E+15	0,11	-0,29
199	0,27	2,190E+16	0,03	-0,24
210	0,20	6,519E+16	0,01	-0,19

Para esta estação de monitorização os valores obtidos pelo ajuste deste modelo são:

- $U = 0,189 \text{ m/s}$ ;
- $D = 0,506 \text{ m}^2/\text{s}$ ;
- $\tau = 1167,1 \text{ s}$ ;
- $X = 2,003$ ;
- **$y = 73,41\%$**

Também neste modelo, a fracção de rodamina WT que chega a esta estação de monitorização é obtida por ajuste indirecto, isto porque para a sua determinação a velocidade é uma variável intermediária afectada de ajuste.

Para as restantes estações procedeu-se do mesmo modo para a determinação dos parâmetros relativos a este modelo.